

Titre: Développement d'un procédé supercritique de micronisation
Title: appliqué aux petits fruits

Auteur: Eszter Sas
Author:

Date: 2012

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Sas, E. (2012). Développement d'un procédé supercritique de micronisation
Citation: appliqué aux petits fruits [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal].
PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/839/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/839/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Robert Legros, Marzouk Benali, & Yacine Boumghar
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉVELOPPEMENT D'UN PROCÉDÉ SUPERCRITIQUE DE
MICRONISATION APPLIQUÉ AUX PETITS FRUITS

ESZTER SAS

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)

AVRIL 2012

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

DÉVELOPPEMENT D'UN PROCÉDÉ SUPERCRITIQUE DE
MICRONISATION APPLIQUÉ AUX PETITS FRUITS

présenté par : SAS Eszter

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. HENRY Olivier, Ph.D., président

M. LEGROS Robert, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. BOUMGHAR Yacine, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. BENALI Marzouk, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. FRADETTE Louis, Ph.D., membre

DÉDICACE

Sas György

« There's no way to the happiness, happiness is the way. »

REMERCIEMENTS

À mes directeurs, le Pr Robert Legros, le Dr Yacine Boumghar et le Dr Marzouk Benali :

Je vous suis reconnaissante pour votre encadrement et de m'avoir aiguillée au cours de ce projet. Nos réunions m'ont toujours été d'un grand bénéfice pour progresser dans mon travail. Merci également pour la patience dont vous avez fait preuve, ainsi que pour vos encouragements.

Au Docteur Naima El Mehdi,

J'ai toujours trouvé votre porte grande ouverte et des conseils éclairés auprès de vous. Merci.

Je remercie également Éric Duchesne, le Pr Louis Fradette, Guillaume Lessard, Benoît Liberelle et Émir Tsabet, pour leur disponibilité et toute l'aide qu'ils ont pu m'apporter.

À Marie-Jo,

Merci d'avoir été bien plus qu'une coloc' de bureau, j'ai découvert une amie sincère, toujours présente et d'un soutien précieux. Une belle rencontre, et c'est certain, c'est « to be continued », on en a encore des tasses de thé à la vanille à boire !

À Serge L.,

« Il n'y en aura pas de facile »... mais avec votre aide, les difficultés paraissent plus facile à surmonter ! Merci d'avoir été l'autre pôle de l'aimant... même si dans le fond, vous étiez toujours le pôle positif !!

À Annie-Claude, Brigitte, Fabienne, Narda, Martin, Mathieu, Michel, Serge A. et Souhila,

Vous avez largement contribué à rendre mes journées au laboratoire plus agréables. Merci également pour le temps que vous m'avez accordé lorsque j'en avais besoin.

Merci également à Sonia,

Je ne te remercierai jamais trop pour ton accueil et ta patience. Je garderai un excellent souvenir de ces 9 derniers mois. Je nous souhaite encore de bons moments autour d'un palak !

Une pensée pour Mam et Hugi, ainsi que Barbara, Emeuh, Mehdi, Mymy, Titi et Toy, merci d'être présents dans ma vie. Vous revoir était une motivation supplémentaire pour achever ce mémoire! Marie-Noë et Lulu, vous allez me manquer.

RESUME

D'après de récentes études biomédicales, les petits fruits ont une grande variété d'applications, ils peuvent notamment prévenir et lutter contre des maladies chroniques, telles que les cancers ou le diabète. Leurs bienfaits sont principalement associés à la présence des composés phénoliques, reconnus pour leur pouvoir antioxydant. Notre travail se concentre sur le bleuet sauvage du Québec (*Vaccinium angustifolium*), un des petits fruits les plus riches en anthocyanes et proanthocyanes.

La demande et l'intérêt des consommateurs sont donc d'autant plus grands, qu'il s'agit d'une alternative naturelle. Cependant, la disponibilité et la durée de vie du fruit frais sont limitées. La congélation est l'une des méthodes la plus établie pour préserver les qualités nutritives des fruits, mais reste une méthode énergivore. Une conservation sous forme de poudre présente également de nombreux avantages, mais ils sont contrebalancés par la lenteur et le coût élevé des procédés de lyophilisation, et par la dégradation des molécules antioxydantes lors du séchage conventionnel par atomisation. L'objectif de ce projet de recherche est de développer un procédé innovant d'atomisation, limitant le plus possible la dégradation des composés d'intérêt. La technologie de micronisation par fluides supercritiques est mise à contribution. Parmi les variantes existantes (mode solvant, antisolvant, soluté et co-soluté), le procédé *PGSS-drying* en mode co-soluté semble être le plus approprié pour traiter l'extrait de fruit. Dans ce mode de procédé, le dioxyde de carbone supercritique sert d'agent d'expansion lors de l'atomisation de l'extrait de fruit et permet d'aboutir à de très fines gouttelettes. Une grande surface d'échange massique et thermique est ainsi créée, facilitant le processus de séchage. Ce procédé est rapide et pourrait s'opérer à des températures concurrençant les procédés conventionnels de séchage par atomisation.

Le procédé *PGSS-drying* tire profit des caractéristiques du dioxyde de carbone supercritique puisqu'il permet d'intensifier les transferts de matière et de chaleur par rapport au processus d'atomisation conventionnelle. Mais pour cela, il faut dissoudre une quantité suffisante de CO₂ dans l'extrait liquide. Le mélangeur statique en amont de la buse d'atomisation assure ce rôle. Opérer à une température de 388K, à des pressions de l'ordre de 9-10 MPa et avec des débits totaux entre 35 et 45 g/min, le mélangeur statique permet une mise en contact intime des

flux, même si l'écoulement reste biphasique. L'étape d'atomisation se fait à travers une buse à cône creux de diamètre d'orifice de 300 microns. La chute de pression au sein de la chambre de micronisation provoque la détente de la phase supercritique et la vaporisation subite du CO₂ dissous dans l'extrait. Des gouttelettes fines (diamètre moyen inférieur à 20 microns) sont alors générées.

L'étape d'atomisation est suivie d'une phase de séchage. Les principales difficultés sont apparues à ce niveau du procédé. Le séchage des gouttelettes requiert un apport suffisant d'énergie : la température de la chambre de micronisation et le temps de séjour des particules dans l'enceinte chauffée sont alors deux paramètres clés. Au cours du développement du procédé, il a notamment fallu augmenter le volume de l'enceinte de micronisation pour avoir un temps de séjour de l'ordre d'une vingtaine de secondes. Des essais menés avec de la maltodextrine ont mis en évidence le rôle limitant des sucres simples, présent dans l'extrait de bleuets. En effet la température de séchage des produits adhésifs, tels que les jus de fruits, ne doit pas se faire à plus de vingt degrés au-delà de leur température de transition vitreuse (T_g). Or la T_g des extraits de bleuets utilisés est très faible, inférieur à 323K. A ces températures et avec le temps de séchage dont nous disposons, l'obtention d'une poudre sèche est impossible. Pour surmonter cette problématique, nous ajoutons de la maltodextrine à l'extrait de bleuets. Avec une température de séchage d'environ 373K, un débit de CO₂ de 35 g/min, un débit d'extrait de 2 g/min nous avons obtenu des particules solides individualisées, prouvant ainsi que le procédé de micronisation supercritique en mode *PGSS-drying* est fonctionnel.

Ce travail de recherche ouvre la voie à une seconde étape d'optimisation du procédé. En effet, certains paramètres méritent d'être optimisés. Notamment, la teneur en maltodextrine et la température au sein de la tour de micronisation doivent être réduites à leur minimum pour préserver les qualités nutritives du produit final. De plus, des améliorations possibles ont été mises en évidence pour augmenter le rendement du procédé. L'ajout d'un cyclone à la sortie de la tour éviterait par exemple une perte majeure de matière.

En parallèle au développement du procédé *PGSS-drying*, des méthodes d'analyses sont validées pour évaluer la performance du procédé. Ils permettent d'estimer la teneur en anthocyanes, en proanthocyanes et en composés phénoliques totaux, pour ainsi comparer les teneurs initiales et finales du produit.

ABSTRACT

Recent biomedical research shows the potential of berries in preventing and fighting against many chronic diseases, including cancer and diabetes. Their beneficial effects are associated with their bioactive phenolic compounds, well known for their antioxidant capacity. Our project focuses especially on lowbush blueberries (*Vaccinium angustifolium*), one of the richest berries in anthocyanins and proanthocyanins.

There is a large consumer interest and demand for blueberries, however they are seasonal fruits and their shelf life is limited. Frozen form is one of the conservation methods which can preserve nutritional qualities of the original fruit, but it is costly. A dried powder form would be interesting, but so far it can only be obtained by freeze-drying (cost-prohibitive) or spray-drying (quality-degradable due to high temperature). The aim of this project is to develop a novel atomization drying method designed to reduce denaturation of bioactive compounds. Supercritical fluids based micronization process could offer an alternative. Among the different procedures (solvent, antisolvent, solute, co-solute), we found a special interest in co-solute *PGSS-drying*. This process consists of saturating a solution with supercritical carbon dioxide. Afterwards, the gas-saturated solution is expanded down to atmospheric pressure through a nozzle. During the expansion, the gas dissolved into the solution is suddenly vaporized, enhancing solution atomization. A greater mass and thermal transfer is then possible, making the drying process easier.

Supercritical carbon dioxide enables the *PGSS-drying* process to be more efficiency compared to conventional atomization process. To make it possible, CO₂ have to be dissolved in blueberries extract. To enhance the solubility of CO₂, ethanol is added to the extract and a static mixer homogenizes liquid extract and supercritical carbon dioxide, even if it remains a biphasic flow. The static mixer is operated at 388K, with relative high flow rate (35-45 g/min) at high pressure (9-10 MPa). Atomization is made through a 300 microns diameter orifice (hollow-cone nozzle). When the flow enters the micronization tower, a pressure drop occurs: supercritical CO₂ expands and dissolved CO₂ quickly evaporates. These create fine droplets, with a typical diameter size less than 20 microns.

Main problems appear in the next step of drying. To create dry particles we have to provide enough energy, which means that the residence time and the drying temperature have to be sufficient. We replace the existing spray-tower with a bigger one in order to improve the residence time of extract drops in drying atmosphere (around 20 seconds). But the micronization remains impossible. Successful attempts with maltodextrine, selected as model compounds, indicate that the nature of blueberry extract is problematic. Indeed, it contains a large amount of low molecular sugar, creating a sticky product instead of a free-flowing powder when we try to dry it at more than 20K above the glass transition temperature (T_g). Adding maltodextrine to the blueberries extract and with the following operation conditions, powder is generated: a 35g/min flow of carbon dioxide, a 2g/min flow of liquid extract and a temperature of 383K at the external wall of the spray-tower, corresponding to 363K inside.

This research project demonstrates the feasibility of supercritical micronization of blueberry extract. In a second step, some parameters should be optimized. In fact, maltodextrine content and spray-tower temperature need to be reduced to their minimum in order to generate a high quality product. Other some necessary modifications of the process are mentioned, for example, the addition of a cyclone should avoid important material loss because it allows separating of fine particles from the outgoing gas flow.

In parallel to the process development, a serie of analytical protocols were validated to estimate the process efficiency. Indeed, the initial and final concentrations of anthocyanins, proanthocyanins and of the total phenolic compounds shouldn't show significant variation.

TABLE DES MATIERES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
LISTE DES FIGURES.....	XIV
LISTE DES PHOTOS.....	XVI
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XVII
LISTE DES ANNEXES	XXII
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE ET ASPECTS THÉORIQUES	8
1.1 Les polyphénols.....	8
1.1.1 Les anthocyanes	10
1.1.2 Les proanthocyanes	12
1.1.3 Composition phénolique du bleuet sauvage.....	14
1.1.4 Les bienfaits associés aux bleuets	16
1.2 Les fluides supercritiques.....	17
1.2.1 Généralités.....	17
1.2.2 Le cas du dioxyde de carbone	19
1.2.3 Applications industrielles du dioxyde de carbone à l'état supercritique.....	20
1.3 Les procédés supercritiques de micronisation.....	22
1.3.1 Le mode solvant	23
1.3.2 Le mode antisolvant	24
1.3.3 Le mode soluté	25

1.3.4	Le mode co-soluté	26
1.3.5	Choix du procédé dans le cas de l'extrait de petits fruits	29
1.4	Mécanisme de formation des particules par la méthode PGSS-drying	30
1.4.1	Principe général	30
1.4.2	L'atomisation	30
1.4.3	Le séchage	35
1.5	Le mélangeur statique	39
1.5.1	Principe général du mélangeur statique	39
1.5.2	Régime d'écoulement dans le mélangeur statique	41
1.5.3	Caractérisation de l'écoulement	42
1.5.4	Transfert de matière au sein du mélangeur statique	43
CHAPITRE 2 MATÉRIEL ET MÉTHODES		45
2.1	Préparation de l'extrait de fruit	45
2.1.1	La méthode enzymatique	45
2.1.2	La méthode chimique	46
2.2	Protocoles analytiques	47
2.2.1	Caractérisation de l'échantillon	47
2.2.2	Quantification de l'ensemble des composés phénoliques	48
2.2.3	Quantification des anthocyanidines	52
2.2.4	Quantification des proanthocyanidines	55
2.2.5	Détermination de la température de transition vitreuse par DSC	60
2.3	Caractérisation des échantillons liquides	62
2.3.1	Extrait tampon	62
2.3.2	Extrait chimique	63

2.4	Montage expérimental.....	65
2.4.1	Description du procédé.....	65
2.5	Analyse thermodynamique et équilibres de phases.....	68
2.5.1	Présentation du modèle PPR78	68
2.5.2	Simulations.....	76
2.5.3	Bilan des connaissances	82
CHAPITRE 3 DÉVELOPPEMENT DU PROCÉDÉ.....		84
3.1	Expériences dans la configuration initiale	86
3.1.1	Essais avec le bleuet.....	86
3.1.2	Essais avec le thé.....	89
3.2	Premières modifications du montage expérimental	92
3.2.1	Une chambre de micronisation de plus grand volume	92
3.2.2	Un nouveau type de buse d'atomisation	94
3.2.3	Un courant d'azote chaud.....	95
3.3	Expériences dans la nouvelle configuration avec le bleuet.....	97
3.3.1	Description	97
3.3.2	Résultats et discussions	97
3.4	Expériences avec un composé modèle : la maltodextrine.....	106
3.4.1	Pourquoi la maltodextrine?	106
3.4.2	Descriptions des expériences	107
3.4.3	Résultats et discussions	108
3.5	Seconde modification du montage expérimental : le flux de sortie de la chambre de micronisation.....	112
3.6	Expériences dans la configuration finale	115
3.6.1	Essais avec la maltodextrine	115

3.6.2 Essais avec de l'extrait de bleuet, additionné de maltodextrine.....	119
CONCLUSION	130
ANNEXES	133
BIBLIOGRAPHIE	150

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1: Composition du bleuet	8
Tableau 1-2 : Groupements fonctionnels des principales anthocyanes.....	10
Tableau 1-3 : Nomenclature des unités de bases des procyanidines.....	13
Tableau 1-4 : Ordre de grandeur des propriétés physiques suivant l'état de la matière	18
Tableau 1-5 : Solubilité des composés dans le CO ₂ en fonction de leurs caractéristiques [39]	20
Tableau 1-6 : Exemples d'applications des FSC suivant les domaines	21
Tableau 1-7 : Les différents modes de micronisation	22
Tableau 1-8 : Exemples de procédés en mode solvant.....	23
Tableau 1-9 : Exemples de procédés en mode antisolvant.....	25
Tableau 1-10 : Exemples de procédés en mode co-soluté	27
Tableau 2-1 : Préparation d'une gamme d'étalons.....	50
Tableau 2-2 : Caractéristiques physico-chimiques de l'extrait enzymatique.....	62
Tableau 2-3: Concentrations des composés d'intérêt dans l'extrait enzymatique	62
Tableau 2-4 : Caractéristiques physico-chimiques de l'extrait tampon (non concentré).....	63
Tableau 2-5: Caractéristiques physiques des composés.....	72
Tableau 2-6 : Matrice des A_{kl} , B_{kl} , paramètres d'interaction des groupes du modèle PPR78	75
Tableau 3-1 : récapitulatif des conditions opératoires avec l'extrait de thé vert.....	90
Tableau 3-2 : Récapitulatif des conditions opératoires pour les premières expériences avec la maltodextrine.....	107
Tableau 3-3 : Récapitulatif des conditions opératoires des expériences avec la maltodextrine ..	115
Tableau 3-4 : Conditions opératoires des expériences avec les extraits de bleuet + maltodextrine	121

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1: La famille des polyphénols.....	9
Figure 1-2: Ion flavylum	10
Figure 1-3 : Unité de base (flavanol) des proanthocyanidines	12
Figure 1-4 : Proanthocyanidine de type A (gauche) et de type B (droite)	13
Figure 1-5 : Répartition des proanthocyanes suivant leur degré de polymérisation	15
Figure 1-6: Répartition des anthocyanes suivant leur nature	16
Figure 1-7 : Diagramme pression-température du CO ₂	17
Figure 1-8 : Schéma de principe du mode co-soluté.....	28
Figure 1-9 : Régimes d'écoulement à travers la buse [78].....	33
Figure 1-10 : Mécanisme de l'atomisation de liquide-aéré [78]	33
Figure 1-11 : Schéma d'une gouttelette au sein de la tour de séchage.....	37
Figure 1-12 : Élément de base d'un mélangeur statique de type « SMX ».....	40
Figure 1-13 : Assemblage des éléments de base [80]	40
Figure 2-1: Courbe d'étalonnage pour le dosage des composés phénoliques.....	52
Figure 2-2: Courbe d'étalonnage pour le dosage des proanthocyanidines.....	58
Figure 2-3 : Configuration initiale du procédé.....	65
Figure 2-4: Schéma de la chambre de micronisation V1 d'origine	66
Figure 2-5 : Schématisation du diagramme P-T du système binaire CO ₂ -H ₂ O	69
Figure 2-6 : Unité de séparation sous Aspen Plus®.....	76
Figure 2-7 : Pression critique vs. Température critique du binaire CO ₂ -H ₂ O.....	78
Figure 2-8 : Diagramme d'équilibre des phases du système binaire CO ₂ -H ₂ O à T=383K	80
Figure 2-9 : Solubilité du CO ₂ en fonction de la température	81

Figure 2-10 : Courbe d'équilibre liquide-vapeur du système binaire $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à $P=0,3\text{ MPa}$	82
Figure 3-1: Organisation du chapitre 3	85
Figure 3-2 : Schéma et dimensions de la nouvelle chambre de micronisation	93
Figure 3-3 : Buse d'atomisation de Schlick (image issue du catalogue en ligne).....	94
Figure 3-4 : Schéma du montage expérimental après l'ajout du courant d'azote	95
Figure 3-5: Profil de température dans la chambre de micronisation, consigne à 383K	101
Figure 3-6: Courbe de DSC de l'extrait tampon non concentré	102
Figure 3-7: Pression à l'amont de la buse en fonction du débit total, T_{SMX} fixée à 388K	104
Figure 3-8 : Nouvelle configuration de la sortie de la chambre de micronisation	113
Figure 3-9 : Courbe d'équilibre liquide-vapeur du système binaire $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à $P=0,3\text{ MPa}$	118
Figure 3-10 : Schéma d'observation au microscope du dépôt solide de l'expérience 111	124

LISTE DES PHOTOS

Photo 3-1 : Résultats des expériences 36, 37, 25 et 41 avec de l'extrait de bleuet	88
Photo 3-2 : Zoom sur la paroi de la chambre de micronisation de l'expérience 21	89
Photo 3-3 : Résultat de l'expérience 12 avec l'extrait de thé vert.....	91
Photo 3-4 : Résultats des expériences intermédiaires	98
Photo 3-5 : Accumulation d'extrait sous le jet d'azote	105
Photo 3-6 : Résultats de l'expérience 100	108
Photo 3-7 : Résultats de l'expérience 100 – Solide à la sortie	109
Photo 3-8 : Résultats de l'expérience 101	110
Photo 3-9 : Résultats de l'expérience 102	117
Photo 3-10 : Évolution de la coloration en fonction de la teneur en maltodextrine.....	123
Photo 3-11 : Résultat de l'expérience 111 – Vue interne sur le haut de la chambre.....	124
Photo 3-12: Comparaison de couleur entre l'extrait lyophilisé (gauche) et la poudre obtenue par micronisation de l'extrait enzymatique avec un rapport (soluté : maltodextrine) de 2: 3 (droite).....	129

LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS

a	paramètre d'attraction de l'équation d'état, fonction de la température [$\text{kg.m}^5.\text{s}^{-2}.\text{mol}^{-2}$]
a_{SMX}	aire interfaciale [m^2/m^3]
a_w	activité de l'eau [-]
A	surface de la section du mélangeur statique [m^2]
A_d	la surface d'une goutte [m^2]
A_{ij}, B_{ij}	constantes intervenant dans le calcul du coefficient k_{ij} [Pa]
b	covolume ou volume d'exclusion [$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$]
d_p	diamètre d'une particule [m]
D_w	coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$]
h_c	coefficient de transfert de chaleur par convection [$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$]
ΔH_v	chaleur latente de vaporisation de l'eau [J.kg^{-1}]
k_{ij}	coefficient d'interaction binaire associé au paramètre a [-]
l_{ij}	coefficient d'interaction binaire associé au paramètre b [-]
K	coefficient de transfert massique global [m.s^{-1}]
k_c	coefficient de transfert de masse [m.s^{-1}]
k_∞	conductivité thermique de la phase continue [$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
m	paramètre de forme [-]
M_w	masse molaire [g/mol]

n	nombre de mole [mol]
N	nombre de composés [-]
N_d	nombre de gouttes (« <i>drops</i> ») [-]
N_g	nombre de groupes définis dans PPR78 [-]
Nu	nombre de Nusselt [-]
P	pression [Pa]
P_{vap}	pression de vapeur de l'eau [Pa]
P_{sat}	pression de vapeur saturante [Pa]
Pr	nombre de Prandtl [-]
q	flux de chaleur [W]
Q	débit [-]
R	constante des gaz parfaits [J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
Re	nombre de Reynolds [-]
Sc	nombre de Schmidt [-]
Sh	nombre de Sherwood [-]
T	température [K]
T_g	température de transition vitreuse [K]
u	vitesse d'écoulement [m.s ⁻¹]
We	Nombre de Weber [-]

x	fraction molaire dans le liquide [-]
y	fraction molaire dans la phase gazeuse / dense [-]
z	coordonnée axiale [m]

Symboles grecs

$\alpha(T)$	fonction de Soave [-]
Ω_a, Ω_b	paramètres constants de l'équation d'état de Peng-Robinson [-]
σ	tension superficielle [kg.s^{-2}]
ρ	masse volumique [kg.m^{-3}]
τ	temps de résidence [s]
v	volume molaire [$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$]
ω	facteur acentrique [-]

Indices

b	atmosphère ambiant (« <i>bulk</i> »)
c	paramètre correspondant à l'état critique
éq	équivalent
G	gaz / phase dense
L	liquide
m	grandeur correspondant au mélange

n	grandeur molaire
s	surface de la goutte
v	grandeur volumique
w	grandeur massique

Acronymes

ASES	aerosol solvent extraction system
CAN-BD	carbon dioxide assisted nebulization-bubble drying
CO ₂	dioxyde de carbone
Cyn-3-glu	cyanidine-3-glucoside
DF	facteur de dilution
DMSO	diméthylsulfoxyde
DSC	differential scanning calorimetry
EtOH	éthanol
FF	fruit frais
FSC	fluide supercritique
GAS	gas anti-solvent
H ₂ O	eau
ORAC	oxygen radical absorbance capacity
PCA	precipitation by compressed anti-solvent

PGSS	particle from gas saturated solution
PGSS-drying	particles froms gas saturated solution combined with drying
PPR78	predictive Peng Robinson 1978
RESOLV	rapid expansion of supercritical solution into a liquid solvent
RESS	rapid expansion of supercritical solution
RESS-SC	rapid expansion of supercritical solution with a solid cosolvent
RGL	ratio gaz/liquide
SAA	supercritical assisted atomization
SAS	supercritical anti-solvent
SC	supercritique
SEDS	solution enhanced dispersion by supercritical fluids
SSI	supercritical solvent impregnation

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 - Teneurs en proanthocyanes et en anthocyanes dans les bleuets sauvages

Annexe 2 – Répartition des proanthocyanes et des anthocyanes suivant leur type

Annexe 3 - Lignes de code pour la macro de calcul du coefficient d'interaction binaire k_{ij}

Annexe 4 - Calcul du nombre de Reynolds et du temps de séjour dans le mélangeur statique

Annexe 5 - Récapitulatif des conditions opératoires des premières expériences avec le bleuet

Annexe 6 - Récapitulatif des conditions opératoires des expériences avec les extraits de bleuet dans la chambre de micronisation de plus grand volume

Annexe 7 - Calcul de la vitesse de sortie des vapeurs gazeux

INTRODUCTION

Les années 90 marquent la naissance et le début du développement de l'industrie des aliments fonctionnels et des nutraceutiques [1-5], une industrie à mi-chemin entre l'industrie pharmaceutique et alimentaire, portée par le regain d'intérêt des consommateurs pour les produits naturels plutôt que les produits de synthèse.

Lorsqu'on parle d'aliments fonctionnels, on désigne des aliments ordinaires, ou d'apparence similaire, auxquels on accorde des avantages physiologiques dépassant leurs fonctions nutritionnelles de base. Leur mise au point se fait généralement en ajoutant des ingrédients actifs à des produits alimentaires de consommation courante (ex. : yogourt, pain, jus...) ou en utilisant des techniques de production spéciales (ex. : la sélection des végétaux ou la controversée modification génétique). Le terme « nutraceutique » désigne quant à lui, des produits purifiés issus d'aliments et qui sont habituellement vendus sous forme médicinale, comme les poudres, les comprimés ou les capsules, puisqu'on leur reconnaît des bienfaits physiologiques ou une capacité de protection contre des maladies chroniques.

Notre étude s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche du Centre d'Études des Procédés Chimiques du Québec (CEPROCQ), financé par le Ministère de l'Agriculture, de la Pêcherie et de l'Alimentation du Québec (MAPAQ), à travers son programme de soutien à l'innovation en agroalimentaire (PSIA). Le Québec est un des pôles producteurs le plus importants au monde de petits fruits, après les États-Unis, et est reconnu pour la qualité de ses produits. En effet, les petits fruits tels que les bleuets (*Vaccinium angustifolius*), les airelles (*Vaccinium vitis-idaea*) ou encore les canneberges (*Vaccinium macrocarpon*), sont connus pour avoir une forte concentration de composés polyphénoliques, de vitamines et de minéraux. Ces composés phytochimiques sont généralement considérés comme des composés bioactifs contribuant plus particulièrement à la réduction de maladies digestives, oculaires, cardiovasculaires, du diabète [6] et du cancer [7, 8]. Parmi les polyphénols, on retrouve les

anthocyanes et les proanthocyanes, qui donnent la couleur vive aux fruits et qui apportent une contribution importante à leur capacité antioxydante [9-15]. Comme ces molécules sont sensibles aux dégradations chimiques et physiques [16, 17], il est important de se tourner vers un choix judicieux de procédé de traitement et de transformation.

L'industrie agroalimentaire d'aujourd'hui propose déjà ces petits fruits sous diverses formes, allant des fruits frais aux fruits surgelés ou séchés, en passant par les produits de transformation comme les confitures, les concentrés, les jus, les sauces et autres sirops. Mais la transformation des petits fruits sous la forme de poudre semble être la forme la plus satisfaisante, puisqu'en plus de maintenir les propriétés antioxydantes, elle permet d'accroître la durée de stockage sous des conditions variées. La poudre représente la forme la plus concentrée en composés d'intérêt. Il est également plus facile de manipuler une forme solide comme additif alimentaire. Formuler de nouveaux produits par micromélange ou microencapsulation est aussi plus aisé.

Présentation du problème étudié

Le procédé de séchage conventionnel peut se révéler limitant et accroître les risques de dénaturation du produit. Il existe deux grandes voies d'obtention de particules fines, à savoir la réduction de la taille (par broyage, micronisation...) et la cristallisation (par précipitation, atomisation, cristallisation par évaporation...). Parmi les procédés conventionnels utilisés dans l'industrie alimentaire, on pourrait envisager le séchage par atomisation ou la lyophilisation, mais ils présentent des limitations majeures :

- Le séchage par atomisation requiert un procédé multiétagé pour les produits particulièrement thermosensibles, augmentant considérablement les coûts et le temps d'opération.
- la lyophilisation est une technologie qui permet d'obtenir une matière sèche tout en préservant la qualité du produit final. Cependant, elle sous-entend généralement

des étapes de broyages et de tamisage pour s'assurer de l'uniformité de la poudre. C'est à ce niveau que plusieurs inconvénients apparaissent et peuvent s'avérer rédhibitoires pour l'utilisation de cette technique. En effet, en plus d'un rendement énergétique faible, et de l'addition d'opérations en aval que cela suppose, le contrôle de la taille, de la distribution de la taille et de la morphologie des particules est limité. De plus, l'avantage offert par la lyophilisation pour conserver les qualités du produit est contrebalancé par l'étape de broyage : broyer des produits thermosensibles est déconseillé à cause de l'échauffement occasionné.

- le séchage via des particules inertes est également une solution envisageable.

Les solutions conventionnelles ne semblent donc pas être parfaitement adaptées à la production de poudre incluant des molécules thermosensibles ou du moins elles se limitent aux produits à très grande valeur ajoutée. L'effort des industriels porte sur la recherche et le développement de nouveaux procédés. Le défi se trouve à deux niveaux : dans une première étape, il s'agit de réussir à extraire ces produits avec le meilleur rendement possible et sans les altérer, puis dans une seconde étape, il faut réussir à les mettre en forme de telle sorte qu'encore une fois, les produits finaux gardent leurs propriétés, tout en les produisant sous une forme avantageuse pour l'étape de stockage et de consommation.

Les procédés utilisant les fluides supercritiques sont de plus en plus étudiés pour répondre à ces exigences. D'abord utilisés comme solvants dans les procédés d'extraction et de fractionnement [18, 19], les fluides supercritiques gagnent également du terrain dans les procédés de mise en forme. Ils offrent notamment plusieurs méthodes de micronisation et d'encapsulation [20-22]. Ces méthodes se distinguent suivant le rôle joué par le fluide supercritique, qui peut agir en tant que solvant, antisolvant ou en tant qu'agent d'expansion. Le choix de la technologie dépend de la nature des produits ciblés.

Dans notre cas, l'extrait de bleuet est un mélange complexe de composés en suspension dans de l'eau. Le dioxyde de carbone étant un mauvais solvant pour ces types de molécule et

ayant seulement une faible affinité avec l'eau, nous ne pouvons envisager les cas où le fluide supercritique joue le rôle de solvant ou d'antisolvant. En revanche, il est intéressant de considérer le cas où le CO₂ supercritique joue le rôle d'agent d'expansion. Ce mode est couramment désigné par l'acronyme PGSS (*Particle from Gas Saturated Solution*)-drying. Ce procédé est une technologie similaire au séchage par atomisation, mais le fait de saturer au préalable notre extrait avec du dioxyde de carbone supercritique permet de former des gouttelettes plus fines. La surface d'échange est ainsi accrue, facilitant le séchage. L'intérêt de cette méthode vient également de l'utilisation de températures plus faibles, comparativement au séchage par atomisation. Cette méthode a donné des résultats concluants à l'échelle pilote avec l'extrait de thé vert, également riche en molécules antioxydantes [23].

Objectifs principal et secondaires

L'objectif général est de produire une poudre calibrée à partir d'un extrait de bleuets sauvages du Québec (*Vaccinium angustifolium*) à l'aide d'un procédé d'atomisation supercritique opéré en mode *PGSS-drying*. Pour atteindre cet objectif, deux objectifs secondaires sont définis.

1^{er} objectif secondaire :

Déterminer les conditions opératoires qui permettent de sécher notre extrait de fruits, sans le dénaturer. Cet objectif inclut également le bon choix de la composition de l'extrait de fruits (type d'extrait, ajout de co-solutés).

2^{ème} objectif secondaire :

Développer et valider des méthodes d'analyses fiables, afin de caractériser notre matière première et notre produit final. Nous nous intéresserons plus spécifiquement à leur teneur en polyphénols, parmi lesquels nous ciblerons les anthocyanes et les proanthocyanes.

Méthodologie

Le montage expérimental est initialement prévu pour fonctionner en mode antisolvant. Nous commencerons par tester les éléments du montage dans ce mode en utilisant un produit de référence, l'acétate de gadolinium, pour lequel on connaît les conditions opératoires permettant d'obtenir une poudre [24]. Nous validerons ainsi le bon fonctionnement des pompes, des systèmes de chauffe et de refroidissement, des régulateurs et d'une des buses.

Le dispositif expérimental en place, des bases théoriques nous aident à cibler la zone d'étude. Une série d'expériences permet d'explorer ces plages sélectionnées et d'identifier les conditions optimales. Les paramètres soumis à l'étude sont :

- les débits du dioxyde de carbone et d'extrait. On s'intéressera tant aux débits individuels qu'au rapport des deux.
- la température à l'amont de la buse et plus particulièrement au niveau du mélangeur statique.
- la géométrie de la buse. Nous disposons de deux types de buses, qui se différencient par leur géométrie interne, leur diamètre d'orifice et leur angle de jet.
- la température dans la tour de séchage. Nous pouvons la moduler en jouant sur la température de la paroi de l'enceinte de séchage, ainsi que sur le débit et la température du flux d'azote.

Nous ne pouvons pas directement jouer sur la pression à l'amont de la buse puisqu'elle est imposée par le diamètre d'ouverture de la buse, combiné au débit total. Mais il s'agit d'un paramètre important qu'il faudra ajuster de façon à avoir des conditions thermodynamiques permettant l'état supercritique du CO₂.

Nous pouvons également influencer de différentes façons sur la nature de l'extrait de fruit. Tout d'abord, il existe deux voies d'extraction : soit enzymatique, soit par une solution tampon

d'acide tartrique. Dans le cas de l'extraction enzymatique, une enzyme est ajoutée aux fruits broyés afin de libérer le liquide contenu dans les membranes cellulaires. Les antioxydants, principalement contenus dans la peau et les pépins, passent alors dans la phase liquide. Dans le cas de la solution tampon, il s'agit d'une macération qui va extraire les polyphénols, tout en limitant l'extraction des sucres. En plus du choix de la méthode d'extraction, d'autres variantes peuvent être apportées. Nous décidons en effet d'ajouter ou non un co-solvant tel que l'éthanol. Il a pour but de favoriser la solubilité du CO_2 dans l'extrait lors de la mise en contact des deux flux dans le mélangeur statique. Ou encore, nous pouvons ajouter un agent facilitant le séchage, tel que la maltodextrine. Le pourcentage de ces deux produits représente évidemment de nouveaux paramètres à optimiser. Enfin, lorsqu'on utilise la méthode d'extraction par la solution tampon, il est nécessaire de passer par une étape de concentration de l'extrait obtenu. Le pourcentage de solide final dans l'extrait est donc aussi un paramètre sur lequel nous avons le contrôle.

Pour satisfaire les besoins du procédé en mode *PGSS-drying*, un mélangeur statique a été ajouté au dispositif. Il s'agit d'un élément clé puisque l'homogénéisation du CO_2 supercritique et de l'extrait se fait à ce niveau. Il doit donc être opéré de façon à favoriser un mélange intime. Nous devons trouver les paramètres opératoires optimaux à son fonctionnement.

Quant à la partie analytique, nous disposons de protocoles expérimentaux qu'il faudra valider, voire les améliorer. La quantification des composés phénoliques met en jeu une réaction d'oxydoréduction formant un précipité coloré que l'on soumet à une analyse spectroscopique UV-visible. L'analyse des anthocyanes se fera par une méthode spectroscopique UV-visible standardisée, à différentiel de pH. La concentration des proanthocyanes sera déterminée à l'aide d'une courbe d'étalonnage, obtenue par mesure spectroscopique à partir de deux standards : le proanthocyanidine B1 et le proanthocyanidine B2.

Annonce du plan

Ce mémoire est divisé en trois grandes sections, en plus de l'introduction et de la conclusion. Le chapitre 1 est consacré à une synthèse bibliographique et à un développement des aspects théoriques, nécessaire pour mieux comprendre les phénomènes régissant le procédé de micronisation supercritique. Le chapitre 2 de ce manuscrit est consacré à une description du montage expérimental. Nous détaillerons également dans ce chapitre les protocoles analytiques mis en œuvre pour caractériser aussi bien l'échantillon liquide initial que la poudre finale, obtenue après micronisation supercritique. Le chapitre 3 de ce mémoire présente la mise en oeuvre du procédé. Il s'agit d'évoquer aussi bien les paramètres opératoires sélectionnés que les modifications apportées au procédé. Ce troisième volet constitue l'aboutissement du travail de recherche. Ce mémoire s'achève par une conclusion générale, incluant un développement sur les perspectives envisageables pour la suite de ce travail.

.

CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE ET ASPECTS THÉORIQUES

1.1 Les polyphénols

Le fruit frais est composé d'environ 80 % d'extrait liquide et de 20 % de solides insolubles, tels que la peau ou les graines. Une fois débarrassé de ces solides insolubles, l'extrait de bleuet contient principalement de l'eau, avec une teneur évaluée à environ 88 %. Le reste est constitué de solides dissouts. Le tableau 1-1 donne la composition moyenne du bleuet [25]. Les valeurs sont données en gramme ou milligramme par 100 g de fruit au complet, incluant également les solides insolubles.

Tableau 1-1: Composition du bleuet

Composés	Concentrations	Unités
Protéines	0,74	g/100 g de fruits frais
Lipides	0,33	g/100 g de fruits frais
Glucides	14,49	g/100 g de fruits frais
Fibres	2,6	g/100 g de fruits frais
<i>Vitamines</i>		
Vitamine C	9,7	mg/100 g de fruits frais
Vitamine E	1,0	mg/100 g de fruits frais
<i>Minéraux</i>		
Potassium	77,0	mg/100 g de fruits frais
Calcium	6,0	mg/100 g de fruits frais
Magnésium	6,0	mg/100 g de fruits frais
Fer	12,0	mg/100 g de fruits frais
Phénoliques	640	mg/100 g de fruits frais

Parmi les composés phénoliques (figure 1-1), nous nous intéressons plus particulièrement aux anthocyanidines, ainsi qu'aux proanthocyanidines, puisque les bienfaits du bleuet sont principalement associés à ces molécules.

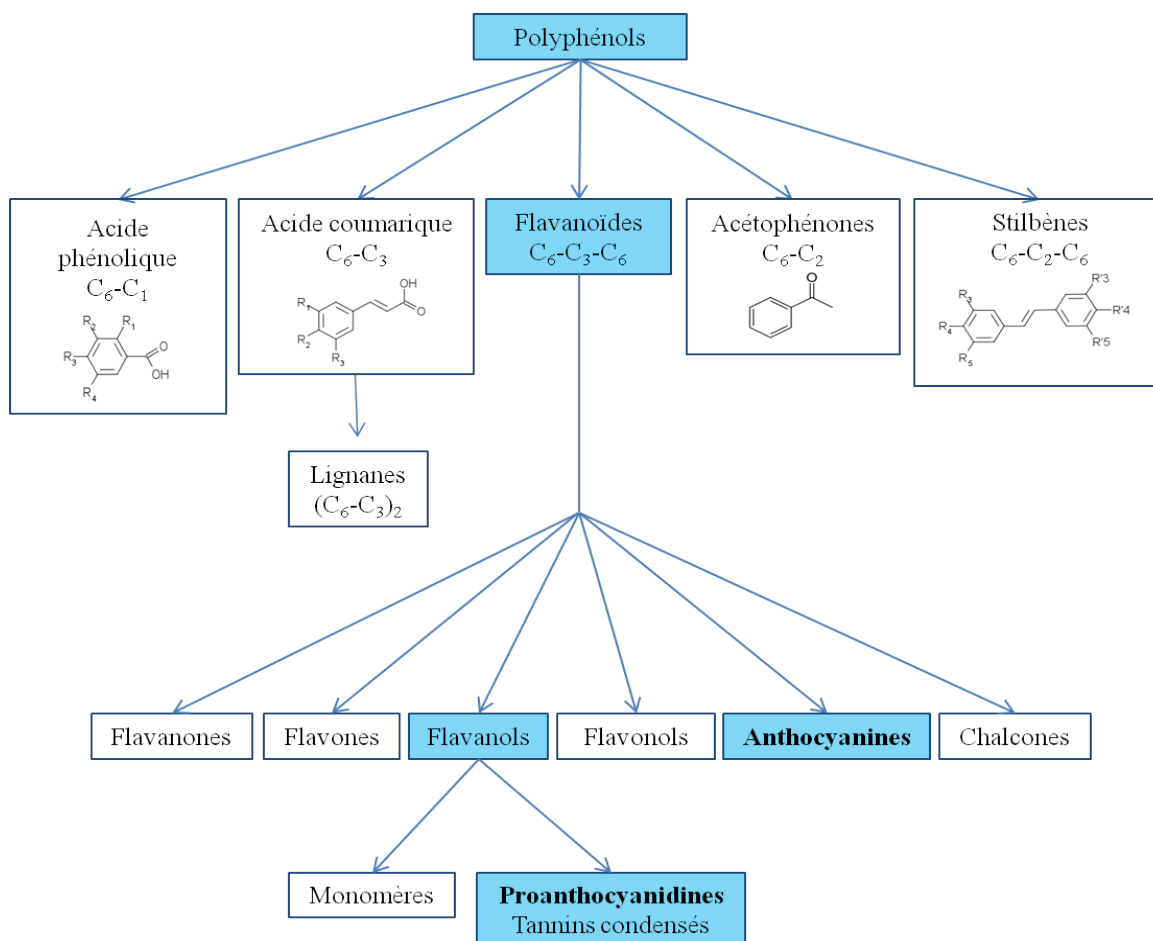


Figure 1-1: La famille des polyphénols

1.1.1 Les anthocyanes

Les anthocyanidines font partie de la grande classe des composés phénoliques (figure 1-1) et constituent une sous-classe des flavonoïdes. Ce sont des pigments solubles dans l'eau, responsables de la coloration bleue, rouge et violette chez la plupart des espèces de plantes.

Leur structure est basée sur celle de l'ion flavylum représenté par la figure 1-2. Le tableau 1-2 indique la structure des cinq principaux anthocyanidines présents dans le bleuet, suivant la nature des groupements de substitution R1 et R2 du cycle B [26].

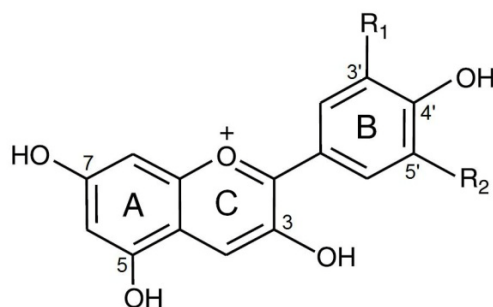


Figure 1-2: Ion flavylum

Tableau 1-2 : Groupements fonctionnels des principales anthocyanes

Anthocyanidines	R1	R2
Cyanidine	-OH	-H
Delphinidine	-OH	-OH
Malvidine	-OCH ₃	-OCH ₃
Péonidine	-OCH ₃	-H
Pétunidine	-OH	-OCH ₃

Les anthocyanidines sont des aglycones instables. Ils se présentent dans la nature sous la forme d'hétérosides, c'est-à-dire rattachés à des sucres. Dans ce cas, on les appelle les anthocyanes. La substitution par les sucres peut se faire en position 3 du cycle C et/ou en position 5 et/ou 7 du cycle A. Le glucose, le galactose, l'arabinose et le xylose sont les sucres les plus communément liés aux anthocyanidines, sous la forme de mono-, di- ou trisaccharides. Il n'est pas rare de retrouver les sucres sous une forme acylée par des acides aliphatique ou cinnamique. Toutes ces possibilités de variations structurelles conduisent à l'existence de plus de 600 anthocyanes répertoriées dans la nature [9].

Les anthocyanes sont sensibles à la lumière, à la chaleur et peuvent subir des réactions conduisant à leur dégradation, notamment en présence d'acide ascorbique [14]. Les anthocyanidines présentent une stabilité accrue lorsqu'on minimise l'activité de l'eau, notamment par un procédé de séchage [17].

1.1.2 Les proanthocyanes

En plus des formes monomériques simples et solubles des composés phénoliques, il existe des formes polymérisées, de solubilité variable, telles que les tannins.

Dans la famille des tannins, on distingue deux grands types :

- les tannins hydrolysables, basés sur des polymères d'acide gallique ;
- les tannins condensés, aussi appelés proanthocyanidines et auxquels nous nous intéressons ici.

Les proanthocyanidines sont des oligomères et des polymères ayant pour unité de base un flavan-3-ol. On différencie six sous-classes de flavan-3-ol suivant la nature des substitués hydroxyles R₁, R₂ et R₃ (cf. figure 1-3) [27]: les procyanidines, les prodelphinidines, les profisetinidines, les propelargonodines, les prorobinetinidines et les profisetinidines.

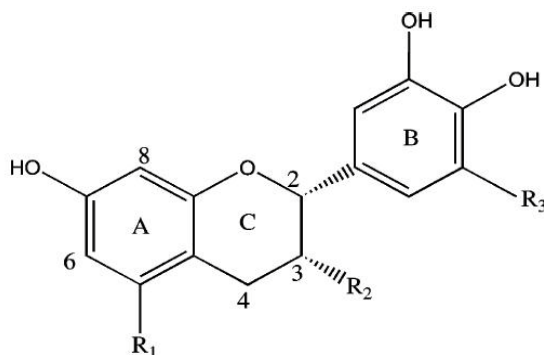


Figure 1-3 : Unité de base (flavanol) des proanthocyanidines

Les proanthocyanidines les plus abondantes dans les plantes sont les procyanidines, qui ont pour unités de base les catéchines et les épicatechines, dont les structures sont données dans

le tableau 1-3. Elles se différencient par la configuration du groupe R2. Ce sont ces proanthocyanidines que l'on retrouve également dans les bleuets et autres petits fruits.

Tableau 1-3 : Nomenclature des unités de bases des procyanidines

	(+)-catéchine	(-)-catéchine	(+)-épicatéchine	(-)-épicatéchine
R1	-OH	-OH	-OH	-OH
R2	-OH (2R, 3S)	-OH (2S, 3R)	-OH (2S, 3S)	-OH (2R, 3R)
R3	-H	-H	-H	-H

En général, la condensation oxydative a lieu entre les carbones C4 et C8, ou entre les carbones C4 et C6 (mais d'autres possibilités de liaison, plus rares, existent). C'est ainsi qu'on distingue les proanthocyanidines de type A et B (cf. figure 1-4):

- les types A possèdent une liaison éther supplémentaire au niveau des carbones C2 et C7;
- les types B ne possèdent qu'une seule liaison entre les unités flavanols.

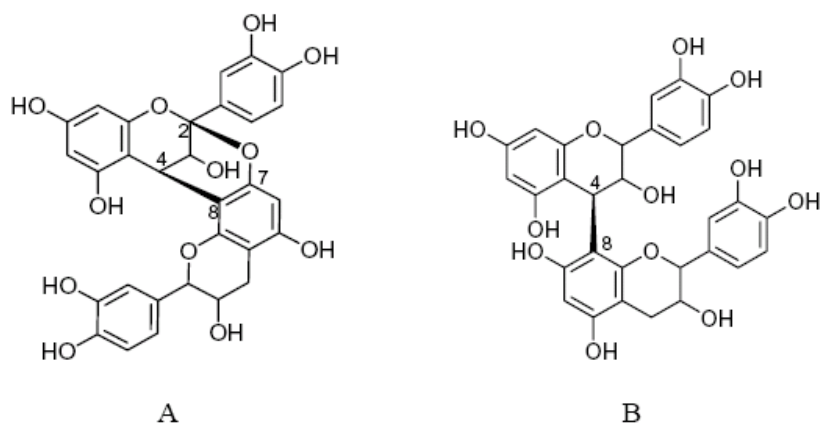


Figure 1-4 : Proanthocyanidine de type A (gauche) et de type B (droite)

Lors des analyses, la réactivité de la molécule dépend principalement de la nature des groupes R1, R2 et R3, alors que la stéréochimie liée aux carbones asymétriques en position 2 et 3 n'influe que peu. Le groupement R2 correspond généralement à un hydroxyde –OH. Suivant la sous-classe du polymère, R1 et R3 sont des combinaisons de –H et –OH, conférant un certain type de réactivité.

Pour des degrés de polymérisation supérieure à 10, le polymère devient insoluble et difficile à analyser. Ainsi, la majorité des proanthocyanidines identifiées est connue sous forme d'oligomères.

1.1.3 Composition phénolique du bleuet sauvage

Les études quantitatives ne convergent pas vers des valeurs uniques en ce qui concerne la teneur en anthocyanes et proanthocyanes des bleuets sauvages (*Vaccinium angustifolius*), ainsi que pour l'indice du pouvoir antioxydant (ORAC¹). En effet, beaucoup de facteurs peuvent influencer ces valeurs (la variété du fruit, le lieu de culture, le délai de cueillette...). Pour tout de même nous faire une idée des ordres de grandeur, une recherche bibliographique nous a permis d'établir une base de données. Le détail des données est reporté dans l'annexe 1.

Les valeurs trouvées ont été standardisées en les exprimant dans la même unité. Ainsi, la concentration en anthocyanes est exprimée en milligrammes équivalents de cyanidine-3-glucoside pour 100 grammes de fruit frais (FF). Celle en proanthocyanidines est exprimée en milligrammes équivalents d'un standard composite (extrait du cacao) pour 100 grammes de fruit

¹ ORAC : Oxygen Radical Absorbance Capacity

frais. Enfin, l'indice du pouvoir antioxydant est exprimé en micromoles équivalentes de Trolox pour 100 grammes de fruit frais, couramment appelé unité ORAC.

Les bleuets contiennent en moyenne 315,9 mg de proanthocyanes et 191,4 mg d'anthocyanes pour 100 g de fruit frais. L'indice ORAC est de 4340 unités. Pour se faire une idée du pouvoir antioxydant du bleuet, précisons que l'apport quotidien recommandé est de 3000 à 5000 unités ORAC.

La répartition des proanthocyanes suivant leur degré de polymérisation est restituée par la figure 1-5 ci-dessous (détails en annexe 2). Notons que la plus large portion des proanthocyanes est de degré de polymérisation au-delà de 10, mais comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe 1.1.2, plus le degré de polymérisation augmente, plus il est difficile de séparer les entités. La majeure partie des proanthocyanes ne peut donc être précisément identifiée à cause des problèmes d'analyse.

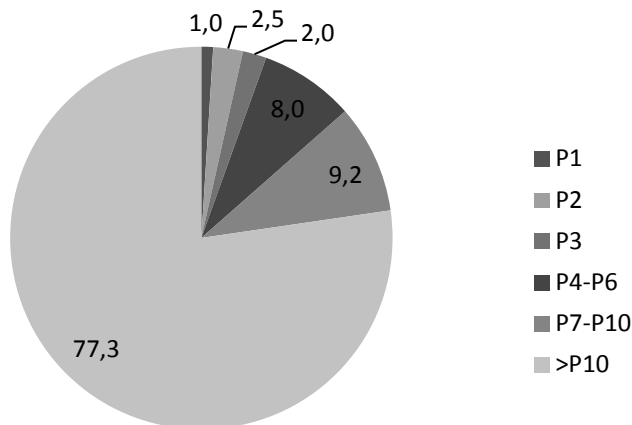


Figure 1-5 : Répartition des proanthocyanes suivant leur degré de polymérisation

Les bleuets sauvages renferment à priori cinq types d'anthocyanes : les cyanidines, les delphinidines, les maldivines, les péonidines et les pétunidines. Leurs teneurs en pourcentage par rapport à la quantité totale d'anthocyanes ont été reportées sur la figure 1-6 (détails en annexe 2).

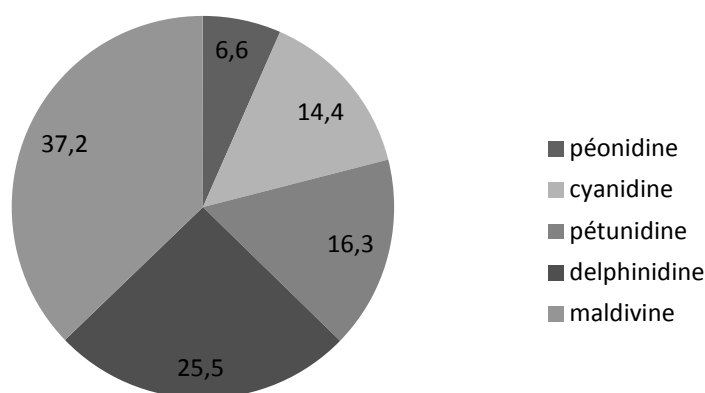


Figure 1-6: Répartition des anthocyanes suivant leur nature

1.1.4 Les bienfaits associés aux bleuets

Il est reconnu qu'une alimentation riche en antioxydants est une approche naturelle qui aide à prévenir, voire à diminuer les effets de certaines maladies. Des études accordent un certain nombre de bienfaits aux bleuets [11, 28, 29]. Ils sont notamment associés à l'inhibition de la croissance des cellules du cancer de l'estomac, de la prostate, de l'intestin, du sein, du foie, de la bouche et du côlon [7, 8, 30-33]. De plus, les flavonoïdes issus du bleuet induiraient une protection contre l'oxydation et l'inflammation des vaisseaux sanguins, offrant ainsi une protection contre les maladies cardiovasculaires [34]. Nous pouvons également citer les propriétés antidiabétiques [6] et anti-inflammations urinaires attribuées aux molécules bioactives du bleuet. Elles empêcheraient en effet l'adhésion de la bactérie *Escherichia Coli* aux muqueuses [35-37].

1.2 Les fluides supercritiques

1.2.1 Généralités

Les fluides supercritiques (FSC) sont des fluides soumis à des conditions de température et de pression au-delà de leur point critique, donné par les coordonnées (T_c , P_c). Le point critique d'un composé pur est l'une de ses caractéristiques, au même titre que le point triple. La figure 1-7 montre l'exemple du diagramme de phases du dioxyde de carbone, sur lequel apparaît schématiquement la zone supercritique.

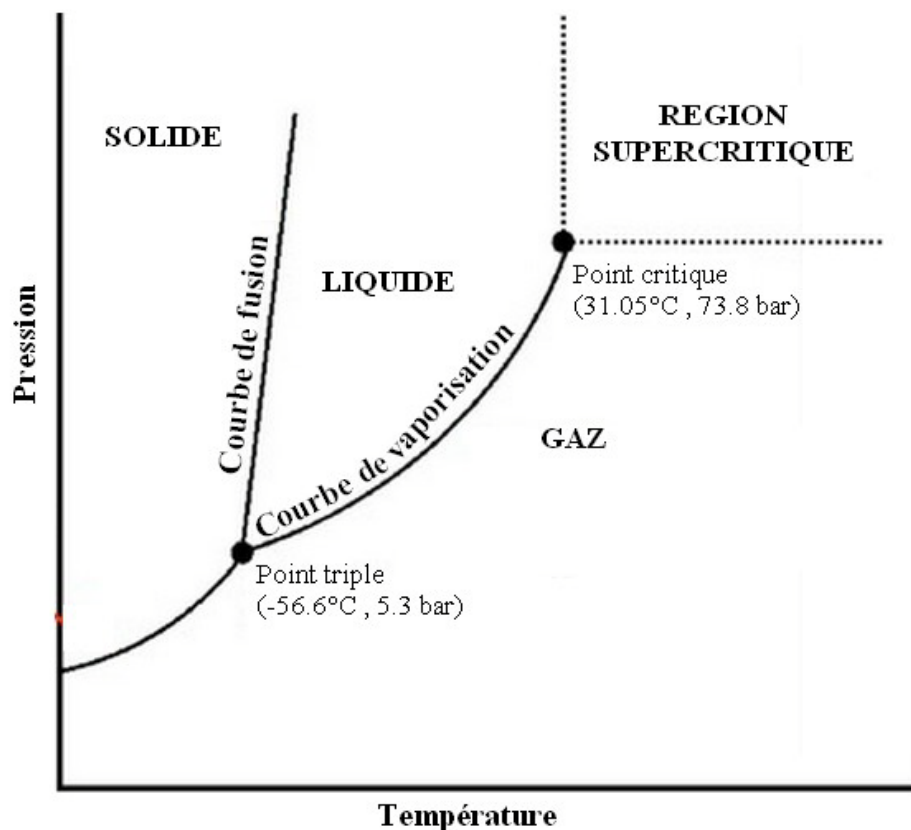


Figure 1-7 : Diagramme pression-température du CO_2

Dans cet état de la matière, on ne distingue plus qu'une phase unique dont les propriétés sont une synthèse entre celles du liquide et celles du gaz. Le tableau 1-4 donne les ordres de grandeur de certaines propriétés pour les trois états de la matière qui met en valeur le caractère intermédiaire des fluides supercritiques. Nous pouvons relever que la densité d'un FSC est plus proche de celle du liquide, alors que la viscosité est semblable au gaz. Pour la diffusivité, on gagne environ un facteur de 100 par rapport au liquide, mais on reste bien en dessous des valeurs d'un gaz.

Tableau 1-4 : Ordre de grandeur des propriétés physiques suivant l'état de la matière

		Gaz	Fluide supercritique		Liquide
Conditions de T et P		288-303K, 0,1 MPa	T_c, P_c	$T_c, 4P_c$	288-303K, 0,1 MPa
Densité	[kg/m ³]	0,6 - 2	200 - 500	400 - 900	600 - 1600
Viscosité	[cP]	0,01 – 0,03	0,01 – 0,03	0,03-0,1	0,2 - 3
Diffusivité	[cm ² /s]	$1.10^{-1} - 4.10^{-1}$	7.10^{-5}	2.10^{-4}	$2.10^{-6} - 2.10^{-5}$

L'intérêt majeur de ce type de fluide réside dans le fait de pouvoir moduler les propriétés physiques telles que la masse volumique, la viscosité ou encore la diffusivité, en jouant sur la pression et la température, et à travers cela, nous pouvons moduler le pouvoir solvant. En effet, l'augmentation de la pression permet d'augmenter la densité du fluide supercritique, ce qui se traduit par une amélioration du pouvoir de dissolution. De même, une augmentation de pression conduit à accroître la viscosité et la diffusivité, ce qui est avantageux pour avoir un bon transfert de matière [38].

En résumé, le fluide supercritique est un solvant à « géométrie variable » : nous pouvons en tirer profit en variant simplement les conditions opératoires au sein d'un même procédé.

1.2.2 Le cas du dioxyde de carbone

Notre projet utilise le dioxyde de carbone (CO_2), qui est le fluide supercritique le plus répandu dans l'industrie en raison des avantages qu'il présente.

En tout premier lieu, le CO_2 a des coordonnées supercritiques relativement basses. Notamment, sa température critique de 304,2K est proche de la température ambiante, ce qui permet de travailler avec des composés volatils ou encore thermosensibles sans risque de les dénaturer. Cette température relativement basse est aussi intéressante d'un point de vue économique, puisque les coûts énergétiques liés au chauffage seront moindres. De même, sa pression critique de 7,38 MPa est relativement modérée. D'un point de vue technologique, on est loin des limitations imposées par le matériel, qui doit supporter la pression élevée (20 MPa et plus).

De plus, le CO_2 est un gaz chimiquement inerte qui crée une atmosphère limitant l'oxydation des produits. Nous pouvons également évoquer son caractère non-toxique et ininflammable, le rendant plus sécuritaire. Enfin, c'est un produit abondant, dont nous pouvons disposer facilement et que nous pouvons même aisément recycler.

Le CO_2 se classe dans la catégorie des solvants non polaires qui solubilisent plus facilement les composées apolaires et de faible masse moléculaire. Le tableau 1-5 donne un aperçu de la solubilité dans le dioxyde de carbone de certains composés qu'on retrouve dans des extraits naturels :

Tableau 1-5 : Solubilité des composés dans le CO₂ en fonction de leurs caractéristiques [39]

	Très soluble	Partiellement soluble	Quasi-insoluble
Caractéristiques	Les molécules apolaires, de faible masse moléculaire (Mw<250 g/mol)	Les molécules de masses molaires (250<Mw<400 g/mol)	Les molécules de masses molaires (Mw>400 g/mol)
Exemples	<ul style="list-style-type: none"> • Mono- et sesquiterpènes • Thiols • Pyrazines et thiazoles • Acide acétique • Acétates 	<ul style="list-style-type: none"> • Terpènes substitués et sesquiterpènes • Eau • Acide oléique • Décanol • Lipide saturé avec plus que C12 	<ul style="list-style-type: none"> • Sucres • Protéines • Tannins • Sels inorganiques • Chlorophylle • Caroténoïde • Acides aminés • Nitrates • Glycine

1.2.3 Applications industrielles du dioxyde de carbone à l'état supercritique

Grâce à ses propriétés uniques, ce fluide supercritique a un large spectre d'utilisation dans de nombreux domaines d'activités [20, 40-44]. De façon générale, les traitements utilisant un liquide à caractère apolaire, comme les hydrocarbures et les solvants halogénés, peuvent être substitués par un traitement au CO₂-SC. Les traitements d'extraction, de fractionnement, de déposition, d'imprégnation, de réaction ou encore de chromatographie sont les applications les plus courantes.

L'industrie pharmaceutique et l'industrie des polymères sont les premières à s'être intéressées à l'usage à grande échelle des fluides supercritiques puisque c'est dans ces domaines

que nous trouvons des produits à grandes valeurs ajoutées, capables de justifier l'investissement que représente la technologie supercritique.

Il existe d'innombrables articles de références traitant d'exemples d'application des fluides supercritique. Le tableau 1-6 ci-dessous en cite quelques-uns.

Tableau 1-6 : Exemples d'applications des FSC suivant les domaines

Domaines	Exemples
Pharmacie	Extraction de stéroïdes [45] - élimination ou remplacement de solvants liquides (chlorés ou non) [46]
Matériaux	Création d'aérogels [47, 48], teintures [49]
Agroalimentaire	Décaféination du café et du thé [50, 51] - extraction des fractions amères du houblon, extraction de fragrances et d'arômes - préparation de tabac sans nicotine, extraction et fractionnement de graisses animales (ex : oméga 3) et végétales, récupération de vitamines E issues du traitement des huiles de soya [52]- préparation d'un produit antioxydant à partir de sésame [53] - stérilisation/inactivation des microorganismes [54, 55]
Chimie	Diverses réactions peuvent être menées en milieu supercritique, dont les oxydations [56, 57] - les condensations [58] - les réactions photochimiques [59] - les polymérisations [60]
Biochimie	Réactions enzymatiques [61, 62]

1.3 Les procédés supercritiques de micronisation

La micronisation supercritique a été principalement développée dans le domaine pharmaceutique pour répondre aux besoins spécifiques de ce secteur. En effet, l'un des défis consiste à produire des particules de faibles dimensions, avec une distribution de taille étroite et une cristallinité contrôlée, notamment pour les traitements sous forme d'aérosols. L'industrie des polymères s'y intéresse également de près [63-66]. Dans l'industrie alimentaire, l'intérêt était moins présent en raison des coûts d'investissement plus grand par rapport aux procédés classiques. Cependant, l'essor des aliments fonctionnels et des nutraceutiques rend cette technologie plus attrayante.

On distingue quatre grandes familles de procédés de micronisation supercritique suivant le rôle joué par le fluide supercritique qui peut être un solvant, un antisolvant, un soluté, ou un co-soluté. Chacun d'entre eux présente des caractéristiques particulières qui vont permettre de les sélectionner suivant le produit ciblé. Le tableau 1-7 donne les conditions à respecter suivant le type de procédé.

Tableau 1-7 : Les différents modes de micronisation

Rôle du CO ₂ -SC	Conditions
Solvant	Le composé doit être soluble dans le CO ₂ supercritique (CO ₂ -SC)
Antisolvant	Le composé doit avoir une solubilité quasi nulle dans le CO ₂ -SC, mais le solvant de base le contenant doit avoir une grande affinité avec le CO ₂ -SC.
Soluté	Le CO ₂ -SC doit être soluble dans le composé
Co-soluté	Le composé doit avoir une solubilité quasi nulle dans le CO ₂ -SC, mais ce dernier doit avoir une bonne solubilité dans le solvant.

1.3.1 Le mode solvant

Ce procédé est fondé sur une dissolution suivie d'une recristallisation du produit d'intérêt. Le fluide supercritique assure le rôle de solvant, il est donc essentiel d'avoir une très grande affinité entre les deux composés. Ce procédé s'applique à des composés dont la solubilité est supérieure à 10kg/kg [21]. La recristallisation a lieu lors de la détente rapide du mélange homogène saturé en soluté à travers un orifice (buse, capillaire, ou trou circulaire). En effet, à la suite de la chute de pression et de la diminution de température, la densité du fluide supercritique chute brutalement, il perd son pouvoir solvant et cela conduit à la sursaturation puis à la nucléation des particules. Ces processus se font dans un intervalle de temps très court, quelques millisecondes, ce qui conduit à la formation de particules très fines.

Les principales variantes de ce type de procédé sont récapitulées dans le tableau suivant :

Tableau 1-8 : Exemples de procédés en mode solvant

Acronymes	Procédés	Caractéristiques
RESS	Rapid Expansion of Supercritical Solution	La solution supercritique est injectée dans une chambre à pression ambiante
RESS-SC	Rapid Expansion of Supercritical Solution with a Solid Cosolvent	Procédé similaire au mode RESS mais un co-solvant est ajouté afin de favoriser la solubilité du soluté d'intérêt.
RESOLV	Rapid Expansion of supercritical solution into a liquid SOLvent	La solution supercritique est injectée dans un liquide pour éviter la coalescence des particules formées
SSI	Supercritical Solvent Impregnation	La solution supercritique est dépressurisée à travers un lit de polymère qui s'imprègne ainsi en soluté

Les procédés en mode solvant donnent de très bons résultats en ce qui concerne le contrôle de la taille des particules. Cependant, il existe un certain nombre de désavantages liés à cette technologie. En effet, il est parfois nécessaire de travailler à des conditions de température et pression élevées pour solubiliser le soluté. De plus, ces procédés nécessitent des rapports CO_2 /soluté élevés, c'est pourquoi les pompes utilisées doivent posséder de fortes capacités. Enfin, les utilisateurs de ces procédés mentionnent souvent des problèmes liés à la formation d'un bouchon au niveau de la buse ou du capillaire et ces procédés sont difficilement extrapolables [21].

1.3.2 Le mode antisolvant

Dans ce type de procédé, outre le composé à microniser et le fluide supercritique, un troisième composé intervient. Il s'agit d'un solvant organique dans le lequel le produit d'intérêt se solvate facilement et qui doit aussi avoir une bonne compatibilité avec le dioxyde de carbone supercritique (l'antisolvant), voire lui être parfaitement miscible. Le principe est basé sur un transfert de masse bidirectionnel : du solvant vers le fluide supercritique et inversement. Lorsque le solvant s'évapore dans la phase supercritique, le soluté se concentre et va être amené à la sursaturation. Lorsque le CO_2 supercritique se dissout dans la phase organique, il en diminue la densité et, par conséquent, son pouvoir solvant. Le soluté commence alors à précipiter.

Cette méthode peut être utilisée, entre autres, avec des composés solubles dans l'éthanol, l'acétone, le toluène ou encore le cyclohexanone [67].

Les principales variantes de ce type de procédé sont récapitulées dans le tableau suivant :

Tableau 1-9 : Exemples de procédés en mode antisolvant

Acronymes	Procédés	Caractéristiques
GAS/SAS	Gas / Supercritical Anti-Solvent	Le fluide supercritique barbote dans la solution contenant le soluté d'intérêt
ASES	Aerosol Solvent Extraction System	La solution avec le produit d'intérêt est injectée sous forme d'aérosol dans une chambre pressurisée à l'antisolvant
SEDS	Solution Enhanced Dispersion by Supercritical fluids	La solution et le fluide supercritique sont envoyés dans la chambre de précipitation par un jet à co-courant
PCA	Precipitation by Compressed Antisolvent	L'antisolvant est dans des conditions de pression et de température sous-critique

1.3.3 Le mode soluté

Dans ce type de procédé, il s'agit de dissoudre le dioxyde de carbone supercritique dans le composé liquéfié. Ce mélange saturé en gaz est ensuite décomprimé à travers une buse, induisant la précipitation et la formation de particules au sein de la chambre d'atomisation [68, 69]. Ce procédé est communément appelé PGSS, acronyme de « *Particles from Gas Saturated Solution* ».

L'avantage de ce procédé par rapport au mode où le CO₂ joue le rôle de solvant tient du fait que le dioxyde de carbone dans sa phase supercritique est plus soluble dans un composé liquéfié que l'inverse. Le procédé peut donc s'appliquer à des composés ayant une

faible solubilité dans le CO₂ et requiert une quantité plus faible de fluide supercritique. En comparaison avec le mode antisolvant, l'avantage est de pouvoir opérer sans l'utilisation d'un tiers solvant. L'élimination des résidus toxiques dus à l'usage de solvants organiques n'est donc pas un problème à considérer dans cette configuration.

Les limitations de ce procédé viennent du fait que le composé d'intérêt doit être à l'état liquide. Or la majorité des produits utilisés en pharmaceutique et en agroalimentaire se dénaturerait avant même d'atteindre leur température de fusion. Son usage est donc principalement réservé aux polymères, puisque la dissolution du CO₂ permet de diminuer à la fois leur viscosité et leur température de transition vitreuse [70-72]. Le polymère devient alors pulvérisable à travers une buse conventionnelle.

1.3.4 Le mode co-soluté

Les fluides supercritiques s'utilisent également dans des procédés s'inspirant des procédés traditionnels de séchage. Dans ce cas, ils jouent le rôle d'un co-soluté et vont faciliter l'atomisation de la solution en un jet de fines gouttelettes. Le tableau 1-10 récapitule les exemples les plus communs.

Il s'agit de saturer, à haute pression, la solution contenant le soluté d'intérêt avec le fluide supercritique à l'aide d'un mélangeur statique ou d'un tout autre dispositif ayant une grande surface d'échange. Le composé cible ne doit pas être soluble dans le fluide supercritique (FSC). Par contre, plus le FSC se dissout dans le solvant, plus la micronisation est efficace.

Tableau 1-10 : Exemples de procédés en mode co-soluté

Acronymes	Procédés	Caractéristiques
CAN-BD	Carbon Dioxide Assisted Nebulization-Bubble Drying	Le temps de mise en contact du FSC et de la solution est très faible produisant une saturation limitée. Le principe ressemble à l'atomisation de liquide-aéré.
SAA	Supercritical Assisted atomization	On solubilise de façon intensive (mélangeur statique) la solution avec le FSC. Le principe de l'atomisation est basé sur la vaporisation instantanée (<i>flash-boiling atomization</i>).
PGSS-Drying	Particles from Gas Saturated Solution combined with Drying	L'atomisation est une combinaison de l'atomisation de liquide-aéré et de l'atomisation par vaporisation instantanée.

La solution saturée en gaz est ensuite acheminée via une buse dans une chambre maintenue à pression atmosphérique. Là, le FSC s'évapore très rapidement, ce qui contribue à diviser les gouttelettes primaires, formées à la sortie de la buse (par atomisation pneumatique), en gouttelettes secondaires de plus petites dimensions (sous l'effet de la détente du FSC). Les fines gouttelettes sont alors faciles à sécher, avec éventuellement l'aide d'un gaz de séchage traditionnel (air, azote).

Cette technique est particulièrement adaptée aux composés thermosensibles. L'étape de mise en contact intime peut se faire à des températures élevées, de l'ordre de 373-393K ; mais le temps de résidence est trop faible pour dénaturer le produit. Grâce à ce type de procédé, la voie est ouverte à la micronisation de produits polaires et solubles dans l'eau [23, 73].

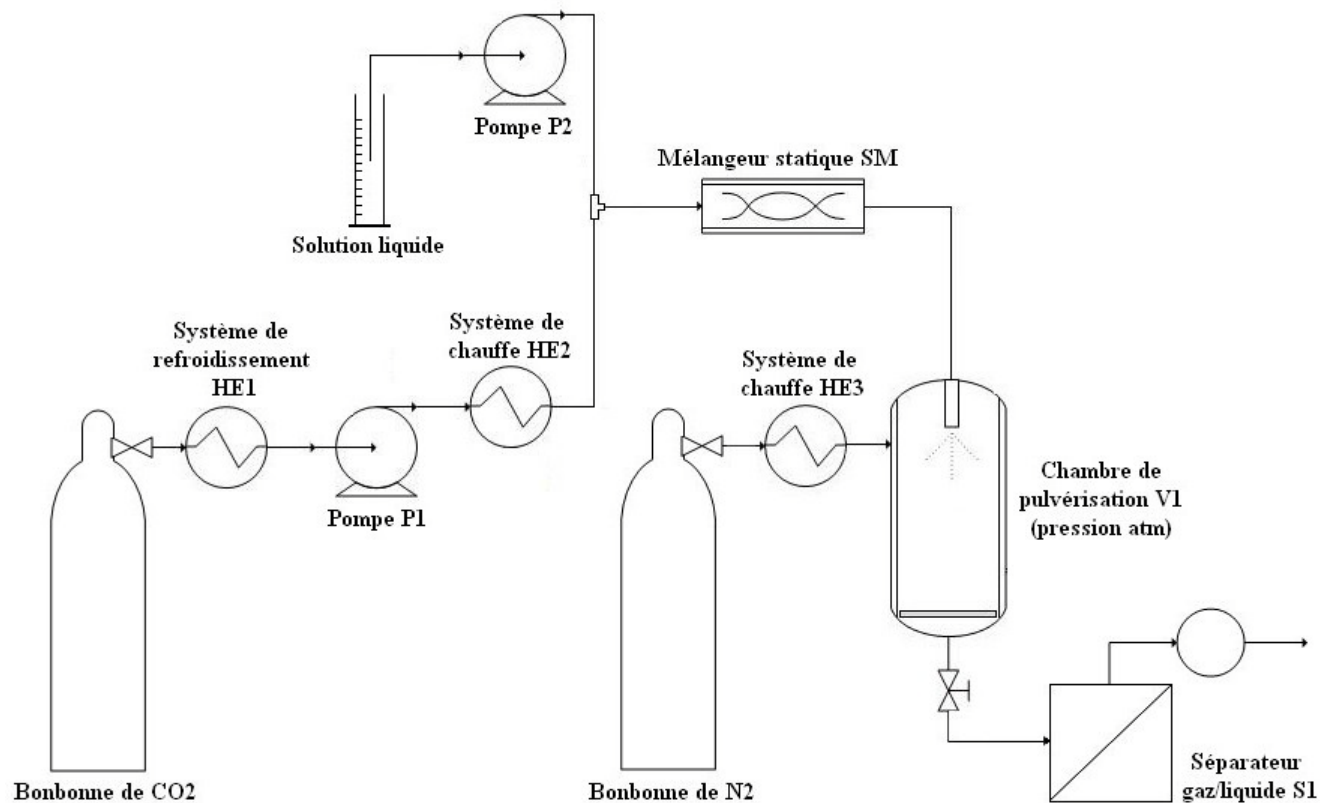


Figure 1-8 : Schéma de principe du mode co-soluté

Les mécanismes régissant le mode co-soluté sont complexes et très peu d'études ont été menées à ce jour pour essayer d'élucider les phénomènes mis en jeu. Une récente étude de Martin et coll. [74-76] propose un modèle théorique se basant sur l'étude du système ternaire CO_2 -eau-polyéthylène glycol, dont le comportement en région supercritique est relativement bien connu. Les principaux résultats de cette étude seront présentés dans le paragraphe 1.4 de ce mémoire.

1.3.5 Choix du procédé dans le cas de l'extrait de petits fruits

À la vue des caractéristiques des différents types de procédés de micronisation supercritique, notre choix s'est orienté vers la mise en œuvre d'un procédé de séchage d'une solution saturée en fluide supercritique (*PGSS-drying*). La faible solubilité des composés d'intérêt dans le dioxyde de carbone élimine l'usage du mode solvant (RESS). L'immiscibilité de l'eau avec le CO₂-SC rend le mode antisolvant peu attrayant. Quant au procédé PGSS, il est exclu du fait de la thermosensibilité des molécules ciblées car il nous est impossible de les transformer à l'état liquide.

1.4 Mécanisme de formation des particules par la méthode PGSS-drying

1.4.1 Principe général

Le principe du procédé de micronisation supercritique en mode co-soluté se rapproche du procédé de séchage par atomisation conventionnel. Un tel type de procédé de séchage comprend trois étapes consécutives :

- l'atomisation de la solution contenant le solvant et le soluté d'intérêt. Lors de cette étape, un jet continu de gouttelettes est formé,
- le séchage des gouttelettes par un flux de gaz chaud (généralement de l'air ou de l'azote). Le solvant liquide s'évapore de la surface des gouttelettes vers l'atmosphère gazeuse de la chambre d'atomisation. Chaque gouttelette conduit théoriquement à une particule solide.
- la séparation de la poudre sèche et de l'air humide.

La principale nuance entre le procédé supercritique et le procédé conventionnel réside dans l'étape d'atomisation, pendant laquelle le CO₂ supercritique joue un rôle bien particulier : il crée un écoulement biphasique et se solubilise en partie dans l'extrait de fruits. Le prochain paragraphe explique les conséquences sur le processus d'atomisation.

1.4.2 L'atomisation

L'atomisation repose sur un apport d'énergie permettant de former un film liquide de faible épaisseur, puis de le fractionner en un grand nombre de gouttelettes. Une plus grande surface d'échange est ainsi générée, favorisant les échanges de chaleur et de matière lors de l'étape de séchage. Il s'agit donc d'une étape critique puisque la cinétique de séchage est

directement reliée au degré d'atomisation. En effet, plus l'atomisation est efficace, plus la taille des gouttelettes sera faible et donc plus la surface d'échange sera grande.

L'énergie nécessaire à l'atomisation peut être apportée au fluide de différentes façons. On distingue ainsi :

- L'atomisation par buse sous pression : cette méthode force le liquide, alimenté sous pression (généralement de 2,5 à 10 MPa), à passer à travers un orifice. L'énergie de dispersion est apportée par le liquide lui-même. La dimension des gouttelettes est directement corrélée avec la pression d'atomisation [77] :
 - si $P > 10$ MPa, le diamètre moyen varie de 20 à 40 microns ;
 - si $5 < P$ (MPa) < 10 , le diamètre moyen varie de 40 à 75 microns ;
 - si $2,5 < P$ (MPa) < 5 , le diamètre moyen varie de 75 à 150 microns ;
 - si $1,5 < P$ (MPa) $< 2,5$, le diamètre varie de 150 à 350 microns.
- L'atomisation par force centrifuge : la pulvérisation est créée par le passage du liquide à travers ou par-dessus un disque rotatif.
- L'atomisation par buse à double fluide (également dit « atomisation pneumatique ») : l'énergie est apportée par un seconde fluide, généralement un gaz, alimenté sous pression et donc à vitesse élevée. La dimension des gouttelettes dépend cette fois du rapport gaz (G) : liquide (L) [77] :
 - si $G:L$ (kg/kg) $> 3:1$, le diamètre moyen varie de 5 à 20 microns ;
 - si $1,5:1 < G:L$ (kg/kg) $< 3:1$, le diamètre moyen varie de 20 à 30 microns ;
 - si $1:1 < G:L$ (kg/kg) $< 1:1,5$, le diamètre moyen varie de 30 à 50 microns ;
 - si $0,5:1 < G:L$ (kg/kg) $< 1:1$, le diamètre moyen varie de 50 à 125 microns.

Nous nous intéressons plus particulièrement à l'atomisation par buse à double fluide. Dans ce type de procédé, nous distinguons deux sous-catégories. En effet, le mélange du fluide d'atomisation et du liquide peut se faire :

- Soit à l'extérieur de la buse : dans quel cas, le liquide est d'abord pulvérisé en grossières gouttelettes ou filaments et le fluide d'atomisation va venir les fractionner. Le différentiel de vitesse est à la base du mécanisme de pulvérisation. Il s'agit du cas le plus usuel.

- Soit au sein de la buse : le contact entre le fluide d'atomisation et le liquide a lieu dans le corps même de la buse, voire à l'amont. Trois modes ont été recensés dans la littérature : l'atomisation de liquide-aéré, l'atomisation par vaporisation instantanée et l'atomisation par gaz dissous.

D'après Martin et coll. [76], lors de l'atomisation d'une solution aqueuse par un fluide supercritique, l'atomisation de liquide-aéré et par évaporation instantanée jouent toutes les deux un rôle. Nous ne parlerons pas de phénomène d'atomisation par gaz dissous, puisque la quantité de dioxyde de carbone supercritique solubilisé dans l'extrait de fruit, principalement constitué d'eau, reste faible.

1.4.2.1 L'atomisation de liquide-aéré

L'atomisation de liquide-aéré [78] se produit lorsqu'on est en présence d'un écoulement biphasique gaz-liquide. On distingue plusieurs régimes d'écoulement suivant le ratio gaz/liquide (RGL) (cf. figure 1-9). L'écoulement à bulles est observé à de faibles ratios ($RGL < 0.02$), puis un régime intermédiaire d'écoulement par masses successives survient. Lorsque le ratio devient élevé ($RGL > 0.05$), l'écoulement est dit annulaire puisque le flux liquide est ségrégué aux parois par le flux gazeux. Enfin, pour des ratios encore plus importants, l'écoulement se fait sous la forme d'une dispersion de liquide dans le flux gazeux. Le mécanisme à la sortie de la buse reste cependant similaire quelque soit le régime d'écoulement.

Lorsque ce mélange diphasique passe à travers un orifice, la section disponible pour le passage du liquide est limitée par la présence du gaz. Il en résulte un amincissement et une accélération du flux liquide en sortie. La différence de vitesse avec l'atmosphère ambiante de la chambre de micronisation va créer un cisaillement à la surface du jet liquide et permettre le détachement de fragments. De plus, suite à la chute de pression qui survient à la sortie de la buse, le gaz se détend brutalement, provoquant la rupture du liquide en fragments puis en éléments individualisés de taille caractéristique plus faible, comme l'illustre la figure 1-10.

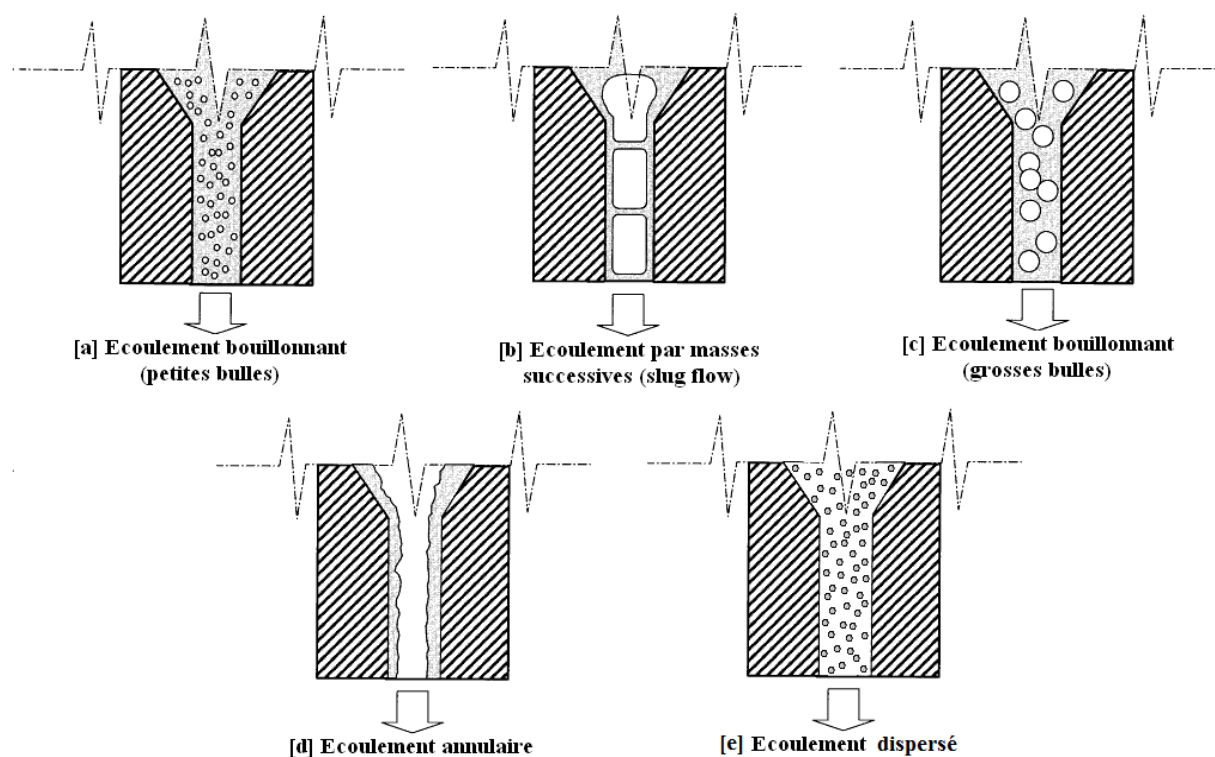


Figure 1-9 : Régimes d'écoulement à travers la buse [78]

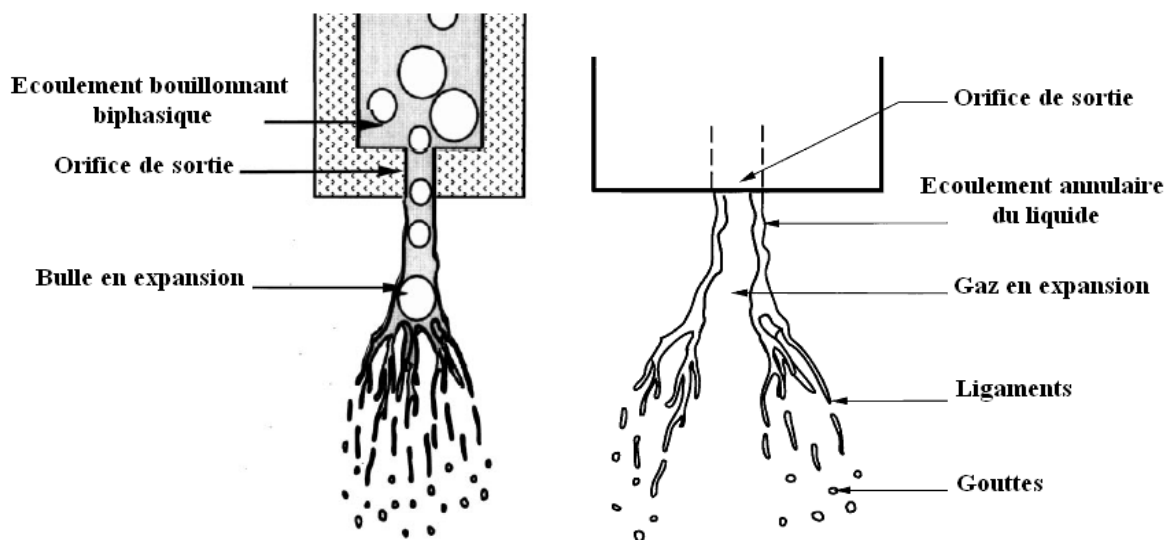


Figure 1-10 : Mécanisme de l'atomisation de liquide-aéré [78]

1.4.2.2 L'atomisation par vaporisation instantanée

Le CO₂ supercritique est partiellement soluble dans l'eau, ce qui contribue à la formation de fines gouttelettes par atomisation instantanée. Les conditions de pression et de température à l'aval de la buse sont telles que le CO₂ passe rapidement de l'état dissous à l'état gazeux. Cette vaporisation instantanée permet de fragmenter le liquide.

Un diagramme d'équilibre de phases du système binaire CO₂-eau permet de déterminer la quantité maximale de CO₂ qui peut se dissoudre dans l'eau à une certaine pression et température donnée. La figure 2-8 du paragraphe 2.5 montre l'exemple d'un diagramme P-x-y établi à 383K, température proche de celle dans le mélangeur. Comme nous l'avons déjà dit, le CO₂ n'a qu'une solubilité limitée dans l'eau. Ainsi à 10 MPa, la fraction massique de CO₂ dissout dans l'eau est de seulement 3,42 % (soit 35,4 g/L). Et comme la pente de la courbe de rosée est assez élevée, une variation de pression en amont de la buse n'aura qu'une faible répercussion sur la quantité de CO₂ dissout.

1.4.2.3 L'avantage du CO₂ supercritique

Dans un procédé conventionnel de séchage, on a également recours à un tiers gaz, généralement de l'air ou de l'azote. Mais l'utilisation du dioxyde de carbone supercritique permet d'amplifier les phénomènes aboutissant à l'atomisation, autant dans les mécanismes concernant l'atomisation de liquide-aéré que l'atomisation par ébullition instantanée. La grande variabilité de la densité du CO₂ dans la zone supercritique permet d'accroître les effets de l'atomisation de liquide-aéré. En effet, au passage du point critique du CO₂, le volume occupé par un gramme de CO₂ augmente assez radicalement. Par exemple, la masse volumique du CO₂ passe de 154,2kg/m³ à 1,56kg/m³ lorsqu'on abaisse la pression de 10 MPa à la pression atmosphérique, tout en conservant une température constante de 363K (température proche de celle de la chambre de micronisation).

De même, l'atomisation par vaporisation instantanée est favorisée car la solubilité du CO_2 dans l'eau est plus importante que celle de l'azote ou de l'air. Les conditions de pression nécessaires pour arriver à l'état supercritique participent également à la solubilisation du CO_2 , puisque la quantité de CO_2 qui peut être dissoute dans l'eau augmente lorsqu'on passe d'une pression atmosphérique à des pressions plus élevées.

1.4.3 Le séchage

De fines gouttelettes viennent d'être formées par atomisation. Le solvant doit être à présent éliminé pour laisser place à des particules solides, formées par le soluté. En théorie, une goutte donne naissance à une particule, mais cela n'est possible que si la coalescence au sein de la tour de séchage est nulle. L'élimination du solvant (l'eau dans notre cas) se fait par évaporation dans la chambre de micronisation chauffée et met en jeu la convection.

Lors d'une première étape, lorsque le produit contient encore beaucoup d'eau, l'évaporation se fait à taux constant. L'eau s'évapore rapidement depuis la surface de la goutte, comme s'il s'agissait d'un solvant pur. La différence de pression partielle de l'eau entre la surface saturée des gouttes et l'atmosphère de la chambre de séchage est le vecteur du processus. Une seconde étape est distinguée lorsque le taux de séchage commence à diminuer à cause de l'intervention des interactions eau-matière. En effet, l'eau autour d'un soluté y est absorbée par des forces de cohésion. On parle alors d'eau liée. On distingue :

- l'eau fixée à la surface du soluté (liaison hydrogène par exemple)
- l'eau hydrodynamique, plus faiblement associée, mais tout de même entraînée par le solide lors de ses mouvements.

Ces forces limitent la vitesse d'évaporation à celle de diffusion de l'eau vers la surface de la goutte.

1.4.3.1 Transfert de matière et de chaleur lors du séchage des gouttelettes

Il existe des transferts de chaleur et de matière (ici l'eau) entre les gouttelettes et l'atmosphère gazeux de la chambre de pulvérisation. La vapeur d'eau est transférée de la surface des gouttelettes à l'atmosphère ambiante à travers une couche de surface entourant chaque particule.

Nous supposons que la surface de la gouttelette est en équilibre constant avec la couche de surface, ce qui sous-entend que la température au sein de cette couche est égale à la température de surface de la gouttelette T_s et que l'humidité relative est assimilée à l'activité de l'eau à la surface de la gouttelette $a_{w,s}$. Ainsi, par définition de l'activité de l'eau, la pression de vapeur à la surface de la gouttelette, à une température T_s donnée, s'écrit :

(1)

Avec :

- $P_{\text{vap},d}$: la pression de vapeur de l'eau à la surface de la gouttelette [Pa]
- T_s : la température de surface de la gouttelette [K]
- $a_{w,s}$: l'activité de l'eau à la surface de la gouttelette
- P_w^{sat} : la tension de vapeur saturante de l'eau [Pa]

Le diamètre des gouttelettes étant très petit, une des hypothèses consiste à considérer que la température est uniforme au sein de la gouttelette et est égale à celle de surface, donc $T_d = T_s$. De plus, le diamètre est considéré comme constant au cours du séchage.

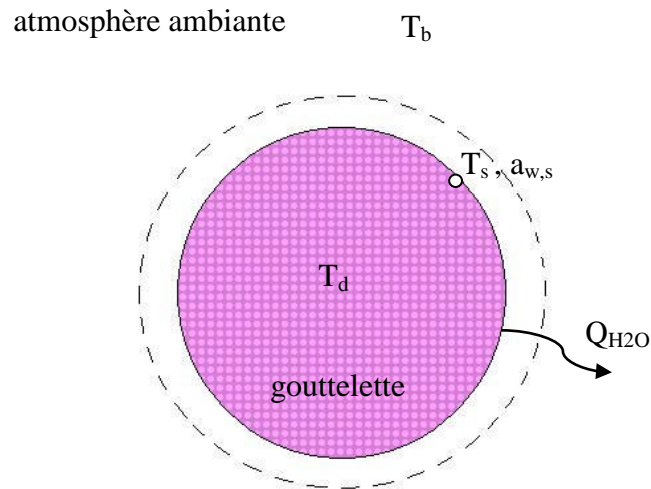


Figure 1-11 : Schéma d'une gouttelette au sein de la tour de séchage

Lors d'un séchage adiabatique (sans perte de chaleur), on considère que la chaleur transférée est utilisée pour l'évaporation de l'eau. Ainsi, pour une gouttelette, nous avons :

$$\text{---} \quad (2)$$

Avec :

- h_c : coefficient de transfert de chaleur par convection [$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$]
- A_d : la surface d'une gouttelette [m^2]
- T_b : la température de l'atmosphère ambiante (« bulk ») [K]
- ΔH_v : la chaleur latente de vaporisation de l'eau [J.kg^{-1}]
- dm/dt : le débit massique d'eau évaporée [kg.s^{-1}]

Pour l'ensemble des gouttelettes, le transfert de masse s'écrit :

$$\text{---} \quad (3)$$

Ce qui peut se réécrire :

$$\text{---} \quad (4)$$

Avec :

- N_d : le nombre total de gouttes
- k_c : coefficient de transfert de masse [s.m^{-1}]
- $P_{\text{vap},b}$: pression de vapeur dans la chambre [Pa]
- A_{total} : surface d'échange total ($N_d.A_d$) [m^2]
- RH : l'humidité relative de l'atmosphère de la chambre

Le coefficient de transfert de chaleur par convection h_c et de transfert de masse k_c se calcule par la corrélation de Ranz-Marshall, utilisant les nombres adimensionnels :

$$\text{---} \quad (5)$$

Pour $1 < Re < 450$ et $Pr < 250$.

$$\text{---} \quad (6)$$

Pour $1 < Re < 450$ et $Sc < 250$.

Avec :

- Nu : le nombre de Nusselt
- d_p : le diamètre d'une particule
- k_∞ : la conductivité thermique de la phase continue [$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
- Re : le nombre de Reynolds ($\rho_{\text{air}} U d_p / \mu_{\text{air}}$)
- Pr : le nombre de Prandtl ($c_p \mu_{\text{air}} / k_\infty$)
- Sh : le nombre de Sherwood
- D_w : le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$]
- Sc : le nombre de Schmidt ($\mu_{\text{air}} / D_w \rho_{\text{air}}$)

Un développement plus complet des équations peut être trouvé dans les travaux d'Adhikari et coll. [79].

1.5 Le mélangeur statique

1.5.1 Principe général du mélangeur statique

Un mélangeur statique est composé d'une série d'obstacles fixes, placés bout à bout dans une conduite cylindrique. Ces obstacles sont appelés « éléments » et ont pour rôle d'induire un écoulement complexe lors du passage d'un ou de plusieurs fluides. Chaque élément se distingue par une structure géométrique particulière et provoque une gamme d'effets plus ou moins large sur l'écoulement.

Le type de géométrie utilisé dépend du régime d'écoulement, laminaire ou turbulent, puisque les mécanismes mis en jeu sont très différents. En effet, pour un régime laminaire, le mélange se fera grâce aux étirements, fractionnements et repliements engendrés par les éléments fixes, alors qu'en régime turbulent le mélange est obtenu grâce aux tourbillons de turbulence. L'énergie nécessaire au mélange est fournie par la perte de charge supplémentaire à celle requise pour l'écoulement dans un tube vide.

Dans le cadre de notre projet, un mélangeur « SMX » de chez Sulzer[®] assure le mélange entre le dioxyde de carbone avec l'extrait de fruit. Ses caractéristiques sont récapitulées dans le chapitre 2 « Matériel et méthodes » (paragraphe 2.4.1).

Comme nous l'avons illustré sur la figure 1-12, la forme de base du mélangeur statique est réalisée en effectuant cinq découpes dans une plaque semi-elliptique, et ce en partant du rayon externe vers la base de la demi-ellipse, sans aller au bout afin de garder l'unité de la pièce (A). Les lamelles sont ensuite écartées (B) et pliées à 90° (C). Cette géométrie, sous forme de lamelles obliques, permet de « couper » le fluide et d'étirer les interfaces [80].

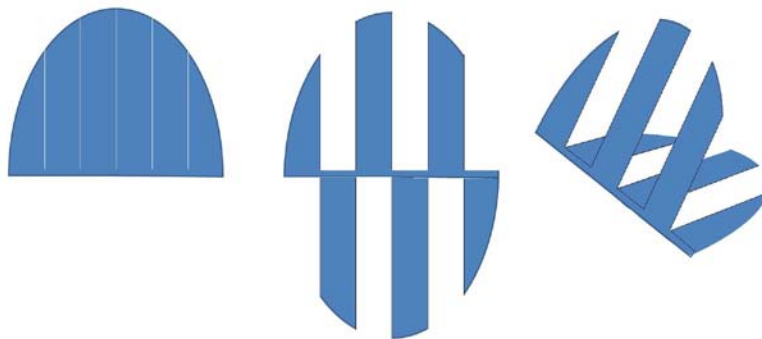


Figure 1-12 : Élément de base d'un mélangeur statique de type « SMX »

Un élément du mélangeur est constitué de quatre formes de base, positionnées tel qu'il est indiqué sur la figure 1-13 ci-dessous. Deux éléments successifs sont eux-mêmes positionnés avec une rotation de 90° l'un par rapport à l'autre. Le nombre d'éléments nécessaire est conditionné par la difficulté du mélange à accomplir. Notre mélangeur statique en comporte dix.

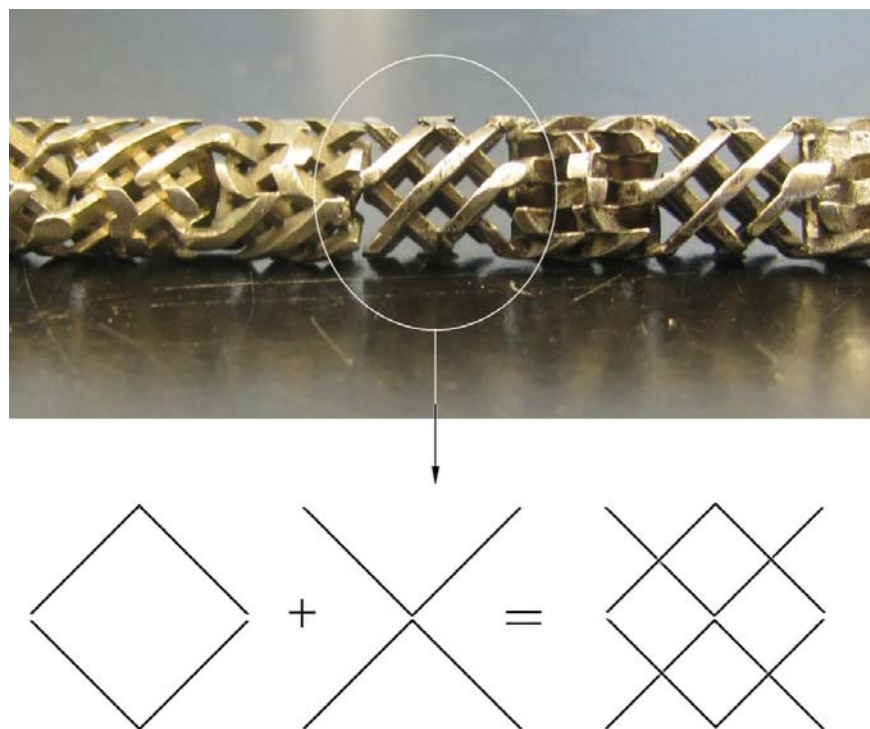


Figure 1-13 : Assemblage des éléments de base [80]

1.5.2 Régime d'écoulement dans le mélangeur statique

Théoriquement, pour connaître le type de régime d'écoulement, il suffit de calculer le nombre de Reynolds que l'on définit comme suit :

$$\text{-----} \quad (7)$$

Avec :

- $\rho_{\text{mélange}}$ est la masse volumique du mélange [kg.m^{-3}]
- u est la vitesse superficielle de l'écoulement [m.s^{-1}]
- d est une grandeur caractéristique, ici on prendra le diamètre effectif du mélangeur [m]
- $\mu_{\text{mélange}}$ est la viscosité du mélange [Pa.s]

D'après les études de Li et coll. [81], le nombre de Reynolds de transition vers le régime turbulent dans un mélangeur statique se situerait autour de 1000, alors que pour Hirech et coll. [82], il serait plus au voisinage de 1500 à 3000. Ces études mettent en relief la difficulté à déterminer avec exactitude la frontière du régime turbulent.

Un autre problème se pose lorsqu'il s'agit de calculer la masse volumique et la viscosité du mélange. En effet, nous sommes en présence d'un écoulement biphasique. Nous avons choisi de les estimer par les équations (8) et (9):

$$\text{-----} \quad (8)$$

$$(9)$$

Avec :

- ρ_i : la masse volumique [kg/m^3]
- w_i : la fraction massique du constituant i dans le mélange [-]
- μ_i : la viscosité [Pa.s]
- x_i : la fraction molaire du constituant i dans le mélange [-]

L'expression de la viscosité du mélange est tirée du Perry's Chemical Engineers' Handbook (8th Edition) [83].

Un fichier de calcul a été développé sur la plateforme Excel pour déterminer le nombre de Reynolds suivant les conditions opératoires (pression et température au sein du mélangeur, nature de l'extrait) et les débits. D'après les calculs, le nombre de Reynolds est au dessus de 1000 pour l'ensemble de nos expériences, ce qui nous assure un régime d'écoulement turbulent. L'annexe 4 présente la méthode de calcul.

1.5.3 Caractérisation de l'écoulement

La taille moyenne des gouttelettes de liquide dispersées dans la phase dense peut être déterminée à l'aide de corrélations semi-empiriques faisant intervenir deux nombres adimensionnels : le nombre de Reynolds et le nombre de Weber. Le calcul du premier a été décrit dans le paragraphe précédent. Le calcul du nombre de Weber, représentant le rapport entre la force d'inertie et la force de tension superficielle, se calcule par :

$$\text{---} \quad (10)$$

Avec :

- ρ : la masse volumique de la phase continue, ici de la phase supercritique [kg.m^{-3}]
- u : la vitesse d'écoulement [m.s^{-1}]
- σ : la tension superficielle [kg.s^{-2}]
- D : diamètre interne du mélangeur statique [m]

D'après Theron et coll. [84], le diamètre moyen de Sauter est donné par :

$$\text{---} \quad (11)$$

Avec :

- D_{32} : le diamètre moyen de Sauter [m]
- D : le diamètre interne du mélangeur statique [m]
- We : le nombre de Weber [-]
- Re : le nombre de Reynolds [-]
- n_e : le nombre d'éléments dans le mélangeur statique [-]

Pour appliquer cette corrélation, il faudrait déterminer au préalable la valeur de la tension superficielle σ .

1.5.4 Transfert de matière au sein du mélangeur statique

L'interface entre la phase liquide et la phase supercritique est fortement accrue au sein du mélangeur statique, ce qui favorise les transferts de matière. Il existe un transfert de matière bidirectionnel :

- de la phase supercritique vers la phase liquide, puisque le CO_2 est partiellement soluble dans l'eau liquide ;
- inversement, de la phase liquide vers la phase supercritique, en raison de la solubilité de l'eau dans le CO_2 supercritique.

Nous pouvons établir des bilans de matière dans chacune des deux phases sous forme d'équations différentielles :

* dans la vapeur dense (c.-à.-d. supercritique) :

$$\frac{dM}{dt} = \dots \quad (12)$$

* dans la phase liquide :

$$\frac{dM}{dt} = \dots \quad (13)$$

Avec :

- z : la coordonnée axiale du mélangeur statique [m]
- $Q_{w,i}$: le débit massique du composé i [kg/s]
- K_L, K_{Sc} : coefficient de transfert massique global, respectivement dans le liquide et dans la phase supercritique [m/s]
- a_{SMX} : aire interfaciale [m^2/m^3]
- ρ_{Sc}, ρ_L : masse volumique de la phase supercritique et de la phase liquide [kg/m^3]
- A : surface de la section du mélangeur statique [m^2]
- y_i^*, x_i^* : fraction molaire à saturation, respectivement dans la phase dense et dans le liquide
- y_i, x_i : fraction molaire, respectivement dans le gaz et dans le liquide

La résolution de ces équations est détaillée dans l'article de Martin et coll. [76].

CHAPITRE 2 MATÉRIEL ET MÉTHODES

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord comment notre matière première (l'extrait de bleuet) est préparée. Nous passons également en revue les méthodes d'analyse qui permettent de caractériser notre échantillon liquide initial. Ces analyses incluent la quantification des composés phénoliques dans leur ensemble, la quantification plus spécifique des anthocyanes et des proanthocyanes, ainsi que la détermination de la température de transition vitreuse et d'autres grandeurs (densité, viscosité, ° Brix...). Rappelons que la validation et le développement de ces protocoles représentent l'un de nos objectifs secondaires. Nous incluons les résultats de ces analyses à la suite des protocoles. Par la suite, nous nous intéressons au montage expérimental et aux éléments clés de celui-ci. Enfin, ce chapitre se termine par le développement du modèle thermodynamique utilisé pour prévoir les conditions d'équilibre dans le mélangeur statique et dans la chambre de pulvérisation.

2.1 Préparation de l'extrait de fruit

Il est important d'optimiser la qualité et la quantité de l'extrait à partir des fruits entiers en maximisant la quantité de liquide obtenue ainsi que la quantité de composés phénoliques extraits, principalement concentrés dans la peau du fruit. Pour cela, il existe plusieurs façons de procéder, dont le traitement enzymatique ou le traitement chimique. Le traitement enzymatique serait la voie à privilégier puisqu'il reste dans l'esprit d'un procédé vert de micronisation.

2.1.1 La méthode enzymatique

Un traitement enzymatique va permettre de dégrader les parois cellulaires [85] et ainsi de libérer le liquide contenu dans les cellules, riche en polyphénols. L'activité enzymatique va

également permettre de diminuer la turbidité et la viscosité de l'extrait due à la présence de polysaccharides par exemple la pectine [86].

Le mode opératoire a été optimisé dans une étape préliminaire à ce projet. Cette optimisation visait à déterminer la nature de l'enzyme à utiliser, sa concentration, la température et la durée de l'extraction. Les fruits décongelés sont d'abord broyés à l'aide d'un mélangeur. La pulpe ainsi obtenue est transférée dans un réacteur à double paroi maintenue à 323K. La pulpe est mélangée par un agitateur mécanique en forme d'hélice pour assurer l'homogénéité de la température. Lorsque celle-ci atteint 323K, l'enzyme Klerzyme 150 (DSM, USA) est ajoutée à raison de 10 μ L par 150 g de fruit. Le traitement enzymatique dure deux heures, suivi d'une période de pasteurisation de trente minutes pendant laquelle l'extrait est chauffé à 345K. Ce traitement enzymatique est suivi par une étape de centrifugation à 4100 tours par minute (t/min) pendant vingt minutes. Le surnageant est filtré sur du papier en microfibre de verre dont la porosité est inférieure à 1 μ m.

2.1.2 La méthode chimique

Cette méthode a été mise en œuvre par Floris et coll. [87] pour l'extraction sélective des polyphénols et des anthocyanes à partir de résidus de raisin lyophilisés. Il existe deux avantages majeurs offerts par cette solution tampon vis-à-vis des solvants organiques simples comme le méthanol ou l'éthanol. Elle empêche la dégradation des molécules cibles (par hydrolyse, estérification ou oxydation) et elle évite la présence de co-extraits et, notamment, la présence de sucres.

La préparation d'un litre de solution tampon se fait en dissolvant 5 g d'acide tartrique dans 22,2 mL de solution de NaOH à 0,1 N. Ensuite, un volume de 500 mL d'une solution de métabisulfite de sodium de concentration égale à 4g/L et 125 mL d'éthanol (96 %) y sont ajoutés.

Le volume est complété à 1000 mL avec de l'eau distillée et, enfin, le pH est ajusté à 3,2 avec de la soude NaOH 1,0 N. L'étape d'extraction consiste à faire macérer le fruit broyé pendant 4 heures sur une plaque d'agitation, à raison de 50 g de fruits pour 400 mL de solution tampon. Après centrifugation à 4100 t/min pendant vingt minutes, le surnageant est récupéré et concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif en maintenant une température de chauffe de 320K afin d'éviter de dégrader nos composés antioxydants.

Les caractéristiques de ces deux types d'extrait (enzymatique et chimique), ainsi que leurs teneurs en composés d'intérêt sont présentées au paragraphe 2.3 de ce chapitre.

2.2 Protocoles analytiques

2.2.1 Caractérisation de l'échantillon

La masse volumique

La masse volumique de l'extrait est mesurée à l'aide d'un pycnomètre de 10 mL et d'une balance de précision. Il suffit simplement de remplir la fiole de notre extrait, de mettre en place le bouchon, d'essuyer le surplus de liquide et de la peser. On peut réaliser cette mesure à différentes températures pour avoir un profil de la densité.

La viscosité

La viscosité de l'extrait est mesurée à différentes températures à l'aide d'un viscosimètre de type DV-II+pro de Brookfield®.

Le degré Brix

Le degré Brix indique la fraction de saccharose dans une solution liquide. Il est mesuré à l'aide d'un réfractomètre, par lecture directe. Une correction peut être apportée à la mesure en prenant en compte l'effet de la température et en appliquant la corrélation (14) qui suit :

$$\text{---} \quad (14)$$

Le pourcentage de solide

Nous évaluons la teneur en matière sèche de notre extrait dans une étuve chauffée à 373K durant toute la nuit.

2.2.2 Quantification de l'ensemble des composés phénoliques

La méthode la plus répandue pour déterminer la quantité totale de composés phénoliques utilise le réactif de Folin-Ciocalteu. La méthode de base a été développée par Folin et Denis [88] en 1915 pour la détection des acides aminés tyrosines. Puis en 1927, des modifications ont été apportées par Folin et Ciocalteu [89], notamment en ajoutant du sulfate de lithium et de brome au réactif. Ainsi, on évite la formation de précipités pouvant interférer lors de la lecture de l'absorbance. Cette méthode a l'avantage d'être simple et sensible pour déterminer la concentration des composés phénoliques solubles (telles que les anthocyanidines) et de celle des composés phénoliques complexes (tels que les tannins condensés et hydrolysables). Cependant, les résultats peuvent être surestimés si l'échantillon contient d'autres espèces réductrices. En effet, la méthode a le défaut de ne pas être spécifique et ne permet donc de se faire qu'une idée approximative des concentrations.

2.2.2.1 Principe

Cette méthode est basée sur une réaction d'oxydoréduction, permettant de former un complexe coloré soumis à une analyse spectrophotométrique. Le réactif de Folin-Ciocalteu est un acide de couleur jaune, constitué d'un mélange d'acide phosphotungstique ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) et d'acide phosphomolybdique ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$). En présence de phénols présentant des groupements hydroxyles, ce réactif est réduit en un mélange d'oxydes de tungstène et de molybdène, donnant une coloration bleue. L'intensité de la couleur, dont l'absorbance maximale se situe à environ 758 nm, est proportionnelle à la quantité de composés phénoliques oxydés. Une courbe d'étalonnage établie avec de l'acide gallique permet de quantifier la teneur en phénols d'un échantillon.

2.2.2.2 Protocole expérimental

➤ Préparation des réactifs

Le réactif de Folin-Ciocalteu commercial est dilué avec un volume équivalent d'eau ionisée pour obtenir une solution à 2N. La solution doit avoir une coloration dorée et ne peut être utilisée si elle présente une tendance vert olive. Elle est conservée dans une bouteille ambrée, à la température de 277K.

Une masse de 40 g de carbonate de sodium décahydrate ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) est dissoute dans 200 mL d'eau ionisée afin de préparer une solution à 20 %_{massique}.

La solution d'étalon d'acide gallique est préparée avec une concentration de 1000 ppm en dissolvant 25 mg d'acide gallique dans 25 mL d'eau ionisée. À partir de cette solution mère, des dilutions à 600, 400, 200, 100 et 50 ppm sont faites.

➤ Préparation de la gamme d'étalons

Dans une fiole de 50 mL, sont introduits dans l'ordre : 2,5 mL de solution étalon, environ 30 mL d'eau, 2,5 mL de réactif de Folin-Ciocalteu et 7,5 mL de solution de carbonate de sodium. Le volume est complété à 50mL avec de l'eau ionisée. Le premier ajout d'eau sert à diluer la solution étalon et évite le contact direct entre l'acide gallique et le réactif de Folin-Ciocalteu. Cette opération est répétée pour chaque dilution de la solution étalon. De plus, un échantillon de référence est préparé en remplaçant la solution d'acide gallique par de l'eau. Le tableau 2-1 récapitule les volumes servant à la préparation de la gamme d'étalon.

Tableau 2-1 : Préparation d'une gamme d'étalons

Solutions étalons	Concentration	V _{étalon}	V _{eau}	V _{Folin-Ciocalteu}	V _{Na₂CO₃}
Blanc	0 ppm	0,5 mL	30+9,5 mL	2,5 mL	7,5 mL
1	50 ppm	0,5 mL	30+9,5 mL	2,5 mL	7,5 mL
2	100 ppm	0,5 mL	30+9,5 mL	2,5 mL	7,5 mL
3	200 ppm	0,5 mL	30+9,5 mL	2,5 mL	7,5 mL
4	400 ppm	0,5 mL	30+9,5 mL	2,5 mL	7,5 mL
5	600 ppm	0,5 mL	30+9,5 mL	2,5 mL	7,5 mL

Les fioles sont mises à l'abri de la lumière pendant deux heures avant de procéder à l'analyse.

➤ Préparation de l'échantillon

La préparation des échantillons doit se faire de telle sorte que la concentration obtenue donne une absorbance dans la partie linéaire de la courbe de calibrage, c'est-à-dire une valeur comprise entre 0,1 et 0,6. Il faut procéder par essai-erreur pour trouver la bonne dilution. Dans le

cas du bleuet, une dilution 1:4 de l'extrait permet d'obtenir des mesures dans la bonne gamme d'absorbance. Une deuxième série de fioles peut être préparée avec un facteur de dilution différent, par exemple 1:5.

De façon similaire à la préparation des solutions étalons, on introduit dans une fiole : 0,5 mL d'extrait (dilué), environ 30 mL d'eau, puis 2,5 mL de réactif de Folin-Ciocalteu et enfin 7,5 mL de solution de carbonate de sodium. Le volume est complété à 50mL avec de l'eau ionisée. La réaction se fait à l'abri de la lumière pendant deux heures.

➤ Analyse

La lecture de l'absorbance se fait à l'aide d'un spectrophotomètre à UV-visible de type Shimadzu UV-1700 à une longueur d'onde de 758nm. Il est important d'établir la ligne de base avec l'échantillon de référence, avant d'entreprendre toute analyse. Pour assurer la fiabilité des mesures, chaque échantillon est analysé en triplicata.

➤ Résultats

Grâce aux mesures effectuées sur les solutions d'acide gallique, une courbe d'étalonnage peut être générée, tel que le montre la figure 2-1. Pour déterminer la concentration de notre échantillon, il suffit d'appliquer l'équation (13) :

$$\text{—} \quad (15)$$

- C est la concentration en composés phénoliques de l'extrait de fruit analysé, exprimée en ppm.
- A est l'absorbance mesurée et la pente correspond à celle de la courbe de calibration.
- DF est le facteur de dilution de notre échantillon.

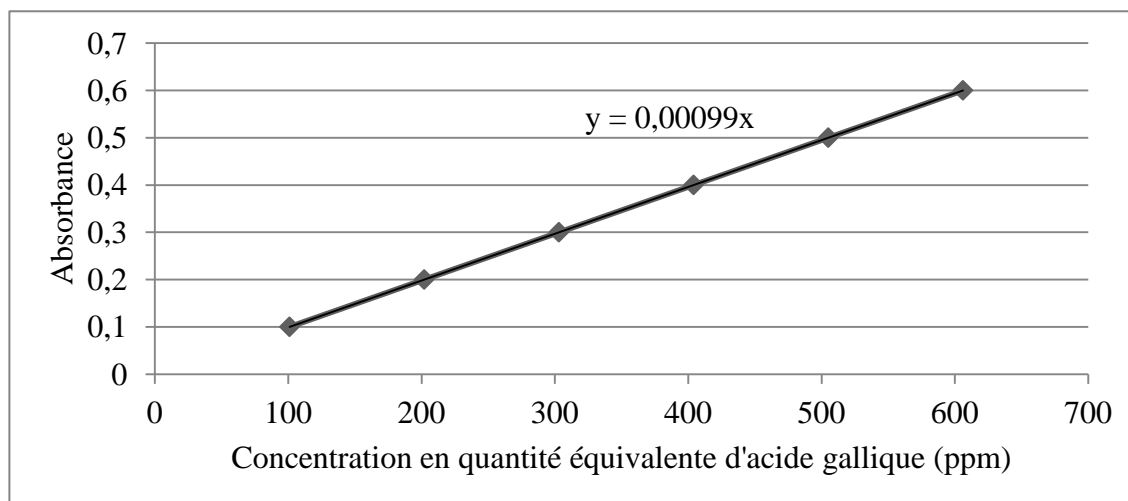


Figure 2-1: Courbe d'étalonnage pour le dosage des composés phénoliques

2.2.3 Quantification des anthocyanidines

La méthode par différentiel de pH, utilisée pour la détermination de la concentration des anthocyanidines, a été validée par l'AOAC International [90]. Cette méthode donne la teneur en anthocyanidines monomériques en équivalent de (cyanidin-3-glucoside). Les formes polymérisées ne sont pas sensibles au changement de pH ; ainsi, leur absorbance sera la même, et ne sont donc pas prises en compte.

2.2.3.1 Principe

Cette méthode est fondée sur la variation de la structure des anthocyanidines en fonction du pH. Une solution aqueuse d'anthocyanidines présentera une coloration rouge à pH acide, alors qu'elle s'atténuera en montant vers les pH neutres. En effet, à pH = 1, la forme oxonium colorée prédomine alors qu'à pH = 4,5 la forme incolore d'hémicétal est présente. La différence d'absorbance de ces molécules à 520 nm est proportionnelle à leur concentration. L'absorbance est également mesurée à 700 nm pour corriger l'effet de la turbidité.

2.2.3.2 Protocole expérimental

➤ Préparation des réactifs

La solution tampon à $\text{pH} = 1$ est préparée en dissolvant 1,86 g de chlorure de potassium (KCl) dans un volume d'environ 980 mL d'eau distillée. Le pH est ensuite ajusté à 1,00 ($\pm 0,05$) avec de l'acide chlorhydrique (environ 6,3 mL). Cette solution est alors transférée dans une fiole jaugée d'un litre et le volume est complété avec de l'eau distillée.

La solution tampon à $\text{pH} = 4,5$ est obtenue en dissolvant 54,43 g d'acétate de sodium ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, $3\text{H}_2\text{O}$) dans un volume d'environ 960 mL d'eau distillée. Le pH est ajusté à 4,5 ($\pm 0,05$) avec de l'acide chlorhydrique (environ 20 mL). La solution est transférée dans une fiole jaugée d'un litre, puis diluée jusqu'à compléter le volume de la fiole.

➤ Préparation de l'échantillon

La préparation des échantillons doit se faire de telle sorte que la concentration obtenue donne une absorbance dans la partie linéaire de la courbe de calibrage, c'est-à-dire une valeur comprise entre 0,1 et 0,6. Il faut procéder par essai-erreur pour trouver la bonne dilution, mais le rapport entre le volume d'échantillon et le volume de solution tampon ne devra pas dépasser 1:4 afin de ne pas excéder la capacité du tampon.

Dans le cas du bleuet, un volume de 300 μL est introduit dans une fiole jaugée de 25 mL. Deux séries de triplicata sont préparées, la première avec la solution tampon à $\text{pH} = 1$ et la seconde avec la solution à $\text{pH} = 4,5$. Les solutions tampons serviront directement à établir la ligne de base lors de l'analyse.

➤ Analyse

La lecture de l'absorbance se fait à l'aide d'un spectrophotomètre à UV-visible modèle UV-1700 de Shimadzu® aux longueurs d'onde de 520 nm et 700 nm. Il est important de commencer par faire le blanc avec la solution correspondante avant d'entreprendre toute analyse. Les solutions ont été préparées et mesurées en triplicate pour s'assurer de la reproductibilité des résultats.

➤ Résultats

Pour déterminer la concentration de notre échantillon, on applique les équations (14) et (15) qui suivent :

$$\text{-----} \quad (16)$$

Où l'expression de l'absorbance A est donnée par :

$$(17)$$

Avec :

- C : la concentration de l'échantillon, exprimée en milligramme équivalent de cyanidin-3-glucoside par litre d'échantillon.
- M_w : la masse molaire du cyanidin-3-glucoside (449,2 g/mol)
- DF : le facteur de dilution de l'échantillon (83,3 dans le cas des bleuets)
- ϵ : le coefficient d'extinction molaire du cyanidin-3-glucoside (26 900 L/mol.cm)
- l : la longueur de la cellule (1cm)
- 10^3 : le facteur de conversion pour passer des milligrammes aux grammes.

2.2.4 Quantification des proanthocyanidines

À notre connaissance, il n'existe, à ce jour, aucune méthode standard universellement acceptée pour le dosage des proanthocyanidines dans les végétaux ou les produits alimentaires. Plusieurs protocoles sont disponibles, mais ne sont pas adoptés à l'unanimité [91]. De plus, la majorité des chercheurs impliqués dans ce domaine a recours à des corrélations comprenant des termes non explicites, donc difficiles à interpréter et à utiliser. En tenant compte de ces limites, Prior et coll. [92] ont proposé un protocole facile à mettre en pratique tout en comblant ces lacunes.

Cette méthode nécessite la disponibilité d'étalons. Prior et coll. utilisent le procyanidine A2 pour exprimer les concentrations sur cette base. Dans notre cas, nous avons choisi les procyanidines B1 et B2 (Extrasynthèse[®], Genay, France). Selon la littérature, ces molécules sont majoritairement présentes dans les petits fruits [93].

2.2.4.1 Protocole expérimental

➤ Préparation des réactifs

Il existe deux façons de préparer l'échantillon à analyser selon que la matière première soit à l'état liquide ou à l'état solide (poudre). Les solutions utilisées pour l'extraction sont différentes. Lorsqu'on travaille avec un extrait liquide, un mélange (solution 1) contenant 80 mL d'éthanol à 91 %, 19,5 mL d'eau distillée et 0,5 mL d'acide acétique glacial est nécessaire. Alors qu'à l'état solide, on aura recours à un mélange (solution 2) contenant 75 mL d'acétone (grade HPLC), 24,5 mL d'eau distillée et 0,5 mL d'acide acétique (pur à plus de 99,8%). Ces deux solutions se conservent pendant un an si on les entrepose entre 292 et 298K.

L'éthanol acidifié (solution 3) est obtenu en ajoutant 12,5 mL d'acide chlorhydrique concentré (36 %) à un mélange de 12,5 mL d'eau distillée et de 75 mL d'éthanol (91 %). Ce solvant peut être conservé un an lorsqu'il est gardé entre 292 et 298K.

Le 4-diméthylaminocinnamaldehyde (DMAC) est utilisé comme réactif. Pour préparer la solution de DMAC (solution 4) à 0,1 % massique, 0,05g de DMAC est pesé et dissous dans 50 mL l'éthanol acidifié (solution 3). Comme la solution n'est pas stable dans le temps, sa préparation doit se faire le jour même.

Une dernière solution (solution 5) servant pour préparer l'échantillon de référence et les dilutions obtenues en diluant 80 mL d'éthanol (91 %) avec 20 mL d'eau distillée.

➤ Préparation de la gamme d'étalons

À partir des deux standards commerciaux (procyanidine B1 et B2), une solution mère à 100ppm ($\mu\text{g/mL}$) est préparée en solubilisant 5 mg de standard avec de l'éthanol (91 %) dans une fiole de 50 mL. Ce volume est bien supérieur aux besoins d'une analyse, mais la solution peut être gardée pendant six mois à 193K. Afin d'établir la courbe d'étalonnage, des dilutions à 75, 50, 25 et 10 ppm sont réalisées.

➤ Préparation de l'échantillon

• ***À partir d'un liquide***

Une colonne C18 de type LCR 100mg de Varian est soigneusement lavée avec de l'eau distillée et l'on veille à toujours avoir un niveau de liquide au dessus du garnissage. L'extrait avec un volume d'1 mL est ajouté en haut de la colonne pour qu'il puisse migrer. Puis la colonne est lavée deux fois avec 1 mL d'eau distillée. La solution 1 est utilisée en une quantité de deux fois 1mL pour l'élution. L'éluat est récolté et homogénéisé pour procéder aux analyses.

• ***À partir d'une poudre***

Une certaine quantité de poudre est pesée (entre 20 et 1000 mg) et placée dans un tube conique de 50 mL. Une fois la solution d'extraction (solution 2) ajoutée, le tube est agité à vitesse élevée pendant trente secondes puis placé dans un bain ultrasonique à température ambiante pendant trente minutes. Ensuite, le tube est disposé sur un système d'agitation orbital pour une durée d'une heure. Finalement, la solution est centrifugée à 2000 g à 293K pendant dix minutes. Le surnageant est récupéré pour les analyses.

➤ Préparation de la plaque à 96 puits

Un puits a une capacité maximale de 200 μ L et la proportion entre le volume d'échantillon à analyser et la solution de DMAC doit être de 1:3. Ainsi, des volumes de 50 μ L de blanc sont répartis dans les puits. À l'aide d'une pipette à canaux multiples, le DMAC est ajouté dans les puits aussi rapidement que possible pour que les réactions aient le même temps de référence.

➤ Analyse

Une fois la plaque mise en place, la méthode est commencée pour effectuer une série de mesure à 640 nm. La méthode a été enregistrée de telle sorte que chaque puits soit lu en une seconde et après avoir parcouru l'ensemble des puits, la plaque est agitée pendant dix secondes. Les mesures sont répétées trente-cinq fois. La durée d'un cycle dépend du nombre de puits occupés, mais la valeur doit être autour d'une minute. Si ce n'est pas le cas, on peut ajuster le nombre de puits en diminuant le temps de lecture, sans aller en dessous d'une demi-seconde (pour assurer la qualité de l'analyse), ou en fractionnant l'analyse en plusieurs plaques.

➤ Résultats

Pour chaque puits, on repère la valeur maximale de l'absorbance qui a été atteinte durant l'analyse. La courbe d'étalonnage est obtenue en traçant l'absorbance maximale en fonction de la concentration des différentes dilutions, tel que le montre la figure 2-2.

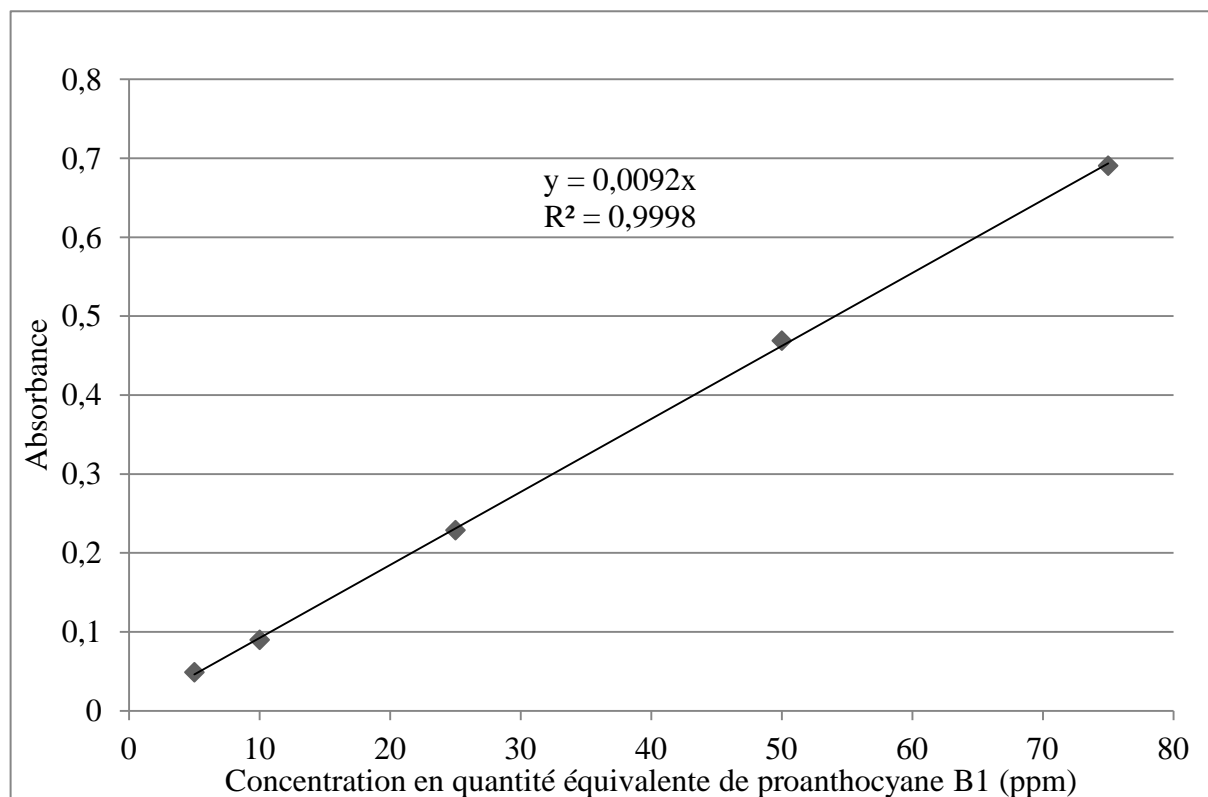


Figure 2-2: Courbe d'étalonnage pour le dosage des proanthocyanidines

La concentration inconnue de notre échantillon, elle est déterminée en appliquant l'équation (16) :

$$\text{---} \quad \text{---} \quad (18)$$

Avec :

- C : la concentration en proanthocyanidine, exprimée en milligramme équivalent de B1 ou de B2 par millilitre ;
- A_{\max} : correspond à l'absorbance maximale relevée durant l'analyse ;
- V : le volume servant à l'extraction (20 mL normalement) ;
- m_0 : la masse de poudre utilisée pour l'analyse (entre 20 et 1000 mg), exprimée en gramme ;
- DF : le facteur de dilution.

La valeur de la pente dépend du standard utilisé. Dans le cas du procyanidine B1, elle est de 0,0092 (figure 2-2), lors que dans le cas du procyanidine B2, elle est de 0,0097.

Notons que la pente donne la valeur du coefficient d'absorption molaire ϵ multiplié par la longueur de la cellule. Ainsi pour trouver ϵ dans les standards (L/cm.mol), on utilise l'équation (17) :

(19)

2.2.5 Détermination de la température de transition vitreuse par DSC

Cette méthode est utilisée pour caractériser l'extrait de bleuet, obtenu par méthode enzymatique et chimique. De plus, nous préparons ces deux extraits sous forme lyophilisée pour également les soumettre à l'analyse. En effet, comme nous le verrons dans le prochain paragraphe, la température de transition vitreuse dépend de la teneur en eau du produit, elle évolue donc au cours du procédé de séchage. En analysant les deux formes (liquide et lyophilisée) nous ciblerons les deux valeurs extrêmes.

2.2.5.1 Principe

La température de transition vitreuse, notée T_g , désigne la température à laquelle un changement d'état se produit au sein de la structure d'un composé. Lorsque la température dépasse T_g , une transformation de l'état amorphe à un état mou et collant est observée. En dessous de T_g , les conformations moléculaires sont figées et le matériau est "gelé". Cette température est propre à chaque composé et varie en fonction du taux d'humidité. Plus le taux d'humidité est élevé, plus la température de transition vitreuse est faible. Du point de vue thermodynamique, la transition vitreuse ressemble à une transition thermodynamique de 2^{ème} ordre bien qu'elle n'occasionne pas de changement brusque de l'enthalpie. Elle n'a lieu que dans la phase amorphe, elle est donc relativement peu visible dans les composés fortement cristallins.

Au voisinage de la température de transition vitreuse, de nombreuses propriétés physiques varient de façon notable. Citons-en quelques-uns : la masse volumique, le coefficient de dilatation, la chaleur spécifique, le module de Young, la viscosité, la conductivité thermique ou encore l'indice de réfraction. Cette particularité est d'ailleurs utilisée pour mesurer la T_g d'un produit. La méthode la plus couramment utilisée est la calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry, DSC), appelée aussi analyse enthalpique différentielle.

Cette technique consiste à mesurer la différence de flux thermique entre notre échantillon et la référence lorsqu'ils sont soumis à une programmation de montée et descente de température, sous atmosphère contrôlée (sous flux d'azote généralement). En effet, toute transformation physique d'un matériau est accompagnée par un certain changement de la quantité de chaleur (émise ou reçue suivant si la transformation est exo- ou endothermique). Ce flux thermique est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau à une température donnée. Des transformations thermodynamiques de 1^{er} ordre comme la fusion vont se traduire par un pic, dont la surface est proportionnelle à l'enthalpie de transformation. En revanche, une transformation de 2^{ème} ordre sera caractérisée par un palier, autrement dit un changement brusque de la chaleur spécifique du composé analysé.

2.2.5.2 Protocole expérimental

La première étape consiste à préparer les capsules d'échantillon et de référence. La capsule diffère suivant la nature de l'échantillon (forme sèche ou liquide). La capsule d'échantillon est placée sur une balance de précision et un échantillon (extrait de bleuet liquide ou extrait lyophilisé) y est introduit avec une masse comprise entre 5 et 10 mg. La capsule de référence est en fait une capsule vide, identique à celle utilisée pour l'échantillon.

Puis l'analyse est programmée en précisant la rampe de températures ($T_{\min} = 323\text{K}$, $T_{\max} = 473\text{K}$) ainsi que la vitesse de balayage pour la montée et la descente de température, fixée respectivement à 2K/min et 40K/min. Une première analyse est effectuée avec seulement la capsule de référence pour établir la ligne de base.

Enfin, la cellule d'échantillon est placée dans le deuxième compartiment de l'appareil, tout en gardant la capsule de référence en place. L'analyse est lancée et permet de générer une courbe du flux de chaleur (mW) en fonction de la température (°C).

2.3 Caractérisation des échantillons liquides

Grâce aux méthodes d'analyses que nous venons de décrire, nous pouvons caractériser notre matière première. Les grandeurs physiques servent aux calculs théoriques (nombre de Reynolds, bilan de matière...) alors que la détermination des concentrations d'anthocyanes, de proanthocyanes et des composés phénoliques sert de référence pour juger de la qualité de la micronisation.

2.3.1 Extrait tampon

Le tableau 2-2 présente les caractéristiques physico-chimiques de l'extrait enzymatique. Nous remarquons la teneur relativement importante des sucres, évaluée grâce au degré Brix à 11,1 %. Le pH de l'extrait est également faible, témoignant de la présence d'acides organiques.

Tableau 2-2 : Caractéristiques physico-chimiques de l'extrait enzymatique

Densité [kg/m ³]	% solide	° Brix	Viscosité [cP]	pH
1042,8	12,0	11,1	2,1 à 299K 1,5 à 333K 1,2 à 353K	3,3

Tableau 2-3: Concentrations des composés d'intérêt dans l'extrait enzymatique

Teneur en anthocyanes [mg éq cyn-3-glu/ 100g d'extrait]	Teneur en proanthocyanes [mg éq B1 /L]	Teneur totale en polyphénols [mg éq acide gallique/100g extrait]
94,0	31,4	316

La teneur en anthocyanes trouvée dans la littérature et présentée au paragraphe 1.1.3 de ce mémoire est en moyenne de 191,4 mg_{éq cyn-3-glu} pour cent grammes de fruits frais. Notre concentration est plus que deux fois plus faible. Cependant, si nous nous intéressons plus en détail aux concentrations référencées (annexe 1), nous remarquons que nous nous situons en fait dans le bas de la gamme. En effet, Prior et coll. [94] ont également mesuré des teneurs en anthocyanes dans des bleuets sauvages (*Vaccinium angustifolius* du Maine) de l'ordre de 95,4 mg_{éq cyn-3-glu} pour cent grammes de fruits frais, ce qui est très proche de notre valeur. Dans cette même publication, la teneur totale des composés phénoliques est évaluée à $299 \pm 18,9$ mg_{éq acide gallique} par cent grammes de fruit frais. Cela se rapproche à ce que nous avons pu doser. Ces teneurs relativement faibles peuvent être justifiées par divers facteurs tels le lieu de culture, le délai de cueillette...etc.

2.3.2 Extrait chimique

Le tableau 2-4 présente les caractéristiques physico-chimiques de l'extrait chimique, avant l'étape de concentration dans l'évaporateur rotatif. Après calcul, nous constatons que la différence observée avec l'extrait enzymatique, au niveau de la densité et de la viscosité, n'influe presque pas sur le nombre de Reynolds. Nous obtenons dans les deux cas des valeurs supérieures à 3500.

Tableau 2-4 : Caractéristiques physico-chimiques de l'extrait tampon (non concentré)

Densité [kg/m ³]	% solide	° Brix	Viscosité [cP]	pH
1008,2	1,21	0,8	1,2 à 299K 1,1 à 333K 1,05 à 353K	3,2

Si le pourcentage de solide est ramené à 12,0 %, comme dans le cas de l'extrait enzymatique, nous obtenons un degré Brix de l'ordre de 10,0. La teneur en sucre dans l'extrait chimique est donc plus faible.

La méthode d'analyse des anthocyanes est inadaptée pour l'extrait chimique. En effet, l'analyse repose sur une mesure spectrométrique à des pH différents. Or l'extrait chimique est principalement constitué d'une solution tampon à $\text{pH} = 3,2$, ce qui fausse les mesures. L'analyse des proanthocyanes et des composés phénoliques est également perturbée par la présence de la solution tampon. Par conséquent, il faut opter pour une analyse chromatographique.

2.4 Montage expérimental

2.4.1 Description du procédé

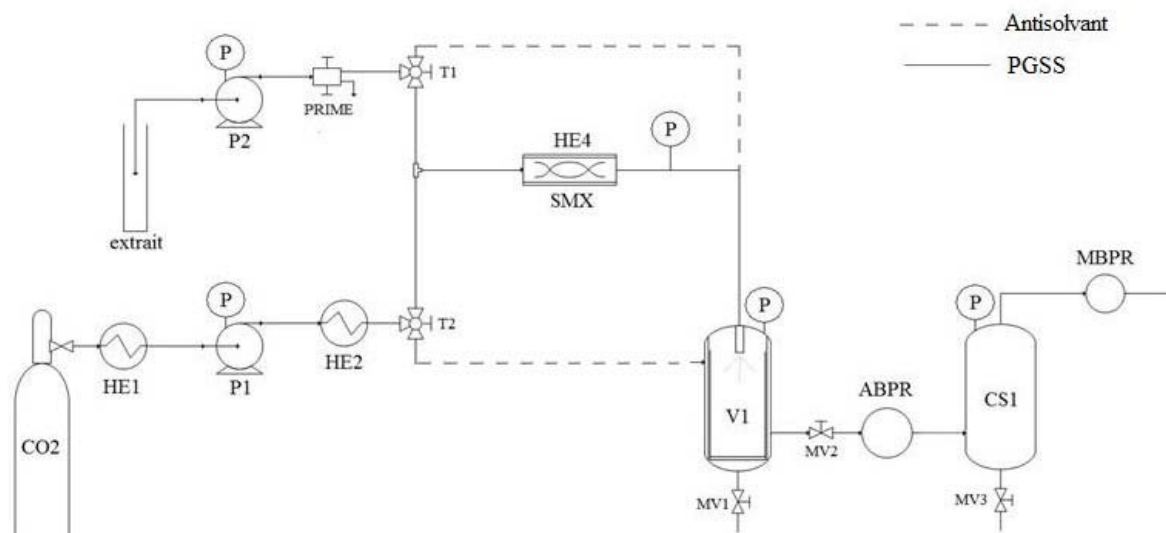


Figure 2-3 : Configuration initiale du procédé

La figure 2-3 présente la configuration initiale du procédé. La plateforme de base du procédé est un dispositif proposé par Thar SCF (Waters, USA), conçu pour la formation de particules solides en mode antisolvant. Des modifications y ont été apportées afin d'opérer en mode *PGSS-drying*. Cela consiste essentiellement en l'introduction d'un mélangeur statique. En effet, une des particularités du mode *PGSS-drying* réside dans le mélange de l'extrait à microniser et du CO₂ supercritique en amont de la buse d'atomisation. Le mélangeur statique utilisé comporte dix éléments, avec une longueur effective totale de mélange de 10 cm. Le diamètre interne de la conduite renfermant les éléments est d'environ 0,64 cm. De plus, la température dans le mélangeur est un des paramètres clés du procédé, c'est pourquoi un système de chauffage a été installé autour du mélangeur statique.

Le procédé comprend également un système d'acheminement du CO₂ à partir d'un cylindre siphon jusqu'au mélangeur statique où il interagit avec l'extrait liquide. Pour se faire, un

échangeur de chaleur HE1 refroidit le CO_2 en dessous de 278K, pour le maintenir à l'état liquide à la sortie de la bombonne. La pompe à haute pression P1 fournit un débit, allant de 0 à 50 g/min. Avant l'entrée dans le mélangeur statique, un second échangeur de chaleur, HE2, réchauffe le flux pour amener le CO_2 à son état supercritique. La température de HE2 est réglée à 343K pour l'ensemble des expériences. Quant à l'extrait liquide, il est acheminé au mélangeur avec une pompe à haute pression P2, similaire à celle du CO_2 .

La chambre de micronisation V1 est schématiquement représentée sur la figure 2-4. Elle a un volume disponible pour la décompression du flux d'environ 479 cm^3 .

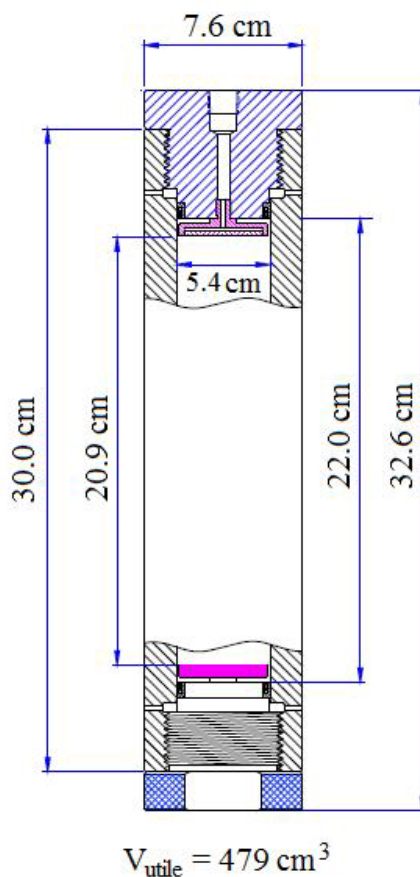


Figure 2-4: Schéma de la chambre de micronisation V1 d'origine

Ce montage a été validé en mode antisolvant, à l'aide d'expériences référencées dans la littérature [24]. Lorsque ces premiers tests ont été achevés, les composantes en aval de l'enceinte V1 ont été enlevées du reste du montage. En effet, le régulateur de pression ABPR et la chambre d'expansion CS1 servent seulement en mode antisolvant, puisqu'il est alors important de stabiliser la haute pression à l'intérieur de la chambre de micronisation V1. En mode *PGSS-drying*, ils n'ont plus de raison d'être puisqu'on travaille à pression atmosphérique.

2.5 Analyse thermodynamique et équilibres de phases

Le choix des paramètres opératoires est lié à la bonne compréhension des principes thermodynamiques régissant le procédé de micronisation à l'aide d'un fluide supercritique. Il s'agit des paramètres intervenant au niveau du mélangeur statique puisqu'on voudrait y optimiser le mélange entre l'extrait et le dioxyde de carbone supercritique, mais aussi au niveau de la chambre de séchage, puisque nous voudrions y favoriser l'évaporation de l'eau. Ce chapitre aura pour objectif de présenter un modèle permettant de calculer les diagrammes d'équilibre de phases.

Comme nous avons pu le voir dans le paragraphe traitant des molécules ciblées, notre extrait de fruit est un mélange complexe de composés dissouts dans le solvant naturel qu'est l'eau. Pour simplifier notre étude thermodynamique, nous assimilons notre extrait à de l'eau pure.

2.5.1 Présentation du modèle PPR78

La micronisation par séchage d'une solution saturée en gaz nécessite, comme son nom l'indique, de saturer l'extrait par le CO_2 . Pour cela, nous disposons d'un mélangeur statique qui doit assurer la mise en contact intime entre la solution et le dioxyde de carbone. Dans le cas idéal, nous travaillerions dans des conditions de pression et de températures qui permettent d'obtenir une phase unique à l'état supercritique. Or suivant la classification de Van Konynenburg et Scott des mélanges binaires, le diagramme d'équilibre de phases du système eau- CO_2 est de type III. Ce type de diagramme (Figure 2-5) est caractérisé par deux lieux de points critiques discontinus situés entre les points critiques des deux corps purs. Le comportement entre les deux lignes critiques est difficile à déterminer.

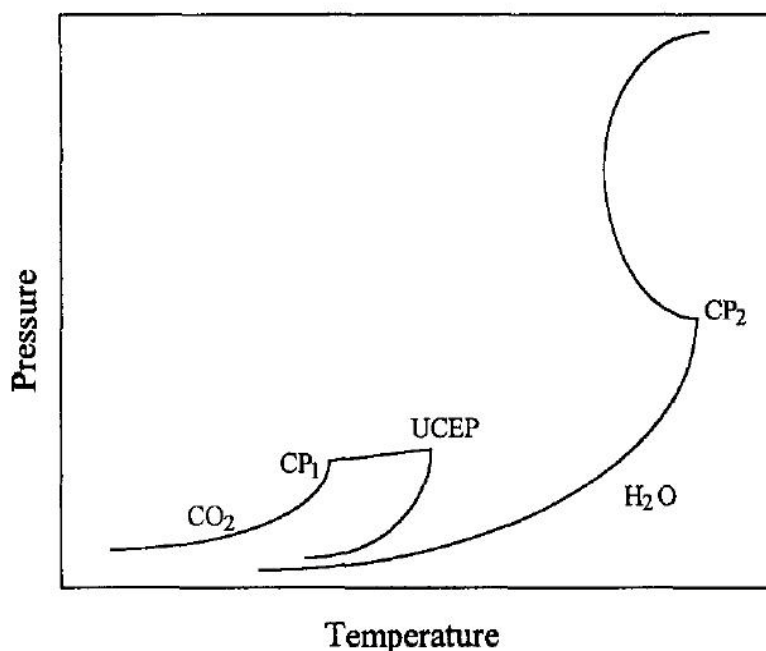


Figure 2-5 : Schématisation du diagramme P-T du système binaire CO₂-H₂O

Nous avons choisi le modèle PPR78 (*Predictive Peng Robinson 1978*), développé par le groupe "THERModynamique et Énergie" du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP, Nancy) qui permet une représentation fidèle aux données expérimentales. Ce modèle utilise la version de 1978 de l'équation d'état de Peng et Robinson, les règles de mélange de Van der Waals, et une méthode de calcul prédictive du coefficient d'interaction binaire k_{ij} à partir d'une méthode de contributions des groupes. Ce modèle a été conçu pour prédire le comportement de fluides pétroliers complexes, comportant des gaz tels que le dioxyde de carbone ou l'azote, et a été étendu aux systèmes aqueux. Il ne présente aucune limitation en ce qui concerne les domaines de pression et de température.

2.5.1.1 Équation d'état de Peng et Robinson

L'équation d'état de Peng-Robinson découle de l'équation proposée en 1873 par Johannes Diderik Van der Waals sous la forme :

$$\text{---} \quad (20)$$

n est le nombre de mole de fluide.

a est une constante positive qui quantifie l'attraction entre les molécules et s'exprime en $[\text{kg} \cdot \text{m}^5 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{mol}^{-2}]$.

b est une constante positive, appelée covolume ou encore volume d'exclusion. Elle s'exprime en $[\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$.

R est la constante des gaz parfaits $[R=8.314472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$.

P , V et T représentent respectivement la pression en $[\text{Pa}]$, le volume en $[\text{m}^3]$, et la température en $[\text{K}]$.

Cette équation peut se réécrire sous la forme d'une somme de deux termes, l'une correspondant à une pression répulsive et l'autre à une pression attractive:

$$\text{---} \quad \text{---} \quad (21)$$

Soit v , le volume d'une mole de fluide, l'équation précédente devient alors :

$$\text{---} \quad \text{---} \quad (22)$$

Les améliorations apportées par Peng et Robinson à l'équation de Van der Waals portent sur la dépendance en volume de la partie attractive ainsi que sur l'expression du paramètre a , qui

devient une fonction de la température. L'équation proposée par Peng et Robinson en 1978 s'écrit sous la forme :

$$\text{---} \quad \text{---} \quad (23)$$

Avec : (24)

$$\text{---} \quad (25)$$

Si $\omega \leq 0,491$ (26)

Sinon (27)

$$\text{---} \quad (28)$$

$$\text{---} \quad (29)$$

$$(30)$$

$$(31)$$

a_c correspond au paramètre a , pris à la température critique.

Les paramètres Ω_a et Ω_b sont déduits des caractéristiques critiques.

La fonction de Soave, notée $\alpha(T)$, est une fonction dépendant des paramètres critiques T_c et P_c et de la géométrie de la molécule, exprimée à travers la fonction de forme m , incluant le facteur acentrique ω .

Le facteur acentrique ω , dont les valeurs sont reportées dans la littérature, a été défini par Pitzer tel que :

$$\text{---} \quad (32)$$

Le tableau 2-5 donne la température critique, la pression critique et le facteur d'acentrique pour le CO₂ et l'eau. Ce sont des constantes tabulées qui interviennent dans les calculs.

Tableau 2-5: Caractéristiques physiques des composés

	T _C		P _C	ω
CO ₂	304,2 K	31,05 °C	7,83 MPa	0,225
H ₂ O	647,3 K	374,15 °C	22,09 MPa	0,3442

2.5.1.2 Règle de mélange

Dans le cas d'un mélange à multicomposants, les paramètres a et b , relatifs au corps pur, sont remplacés par les paramètres a_m et b_m qui sont fonctions des paramètres des corps purs et de la composition du mélange. La règle de mélange a été initialement définie par Van der Waals comme étant :

(33)

(34)

a_{ij} et b_{ij} sont des paramètres d'interactions binaires, alors que a_{ii} et b_{ii} correspondent aux paramètres du corps pur.

x_i est la fraction molaire du constituant i dans le mélange de N composés.

Pour introduire une plus grande flexibilité aux équations d'état, deux nouveaux paramètres k_{ij} et l_{ij} , appelés coefficients d'interaction binaire, viennent corriger la règle de mélange de Van der Waals :

$$(35)$$

$$(36)$$

Il existe une forme particulière à ces règles, fréquemment utilisée, qui considère le paramètre l_{ij} comme étant nul et qui exprime les paramètres d'interactions binaires a_{ij} et b_{ij} directement en fonction des paramètres du corps pur :

$$\text{---} \quad (37)$$

$$\text{---} \quad (38)$$

Dans le modèle PPR78, on utilise cette règle de mélange, dont la forme complète est donnée ci-dessous :

$$\text{---} \quad (39)$$

$$(40)$$

Les modèles se différencient par la méthode de calcul du coefficient d'interaction k_{ij} : elle peut être empirique ou semi-empirique.

2.5.1.3 Méthode de contribution de groupes

Les méthodes de contribution des groupes supposent qu'il est possible de calculer les propriétés physico-chimiques des molécules ou des mélanges en décomposant ces propriétés en contributions des différents groupes intervenant dans la molécule ou le mélange. Lorsque les valeurs des différentes contributions pour une propriété donnée sont connues (à partir de mesures expérimentales par exemple), on peut alors déduire la valeur de cette propriété physico-chimique pour l'infinité des molécules formées à partir des groupes définis dans la méthode.

Dans le modèle PPR78, le coefficient d'interaction binaire est calculé à partir d'une méthode de contribution de groupes. Le dioxyde de carbone, l'eau et l'azote représentent des groupes à part entière.

L'expression de k_{ij} est donnée par l'équation suivante :

$$k_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^{N_g} \beta_{ik} A_{kj} + \sum_{l=1}^{N_g} \beta_{jl} A_{li} + \sum_{k=1}^{N_g} \sum_{l=1}^{N_g} \beta_{kl} A_{kl}}{\sum_{k=1}^{N_g} \beta_{ik} A_{ki} + \sum_{l=1}^{N_g} \beta_{jl} A_{lj} + \sum_{k=1}^{N_g} \sum_{l=1}^{N_g} \beta_{kl} A_{kl}} \quad (41)$$

N_g correspond au nombre de groupe défini par la méthode PPR78 (il en existe 16 à ce jour [95])

β_{ik} représente la fraction occupée par le groupe k dans la molécule i .

A_{kl} et B_{kl} sont les grandeurs propres à la méthode de contribution des groupes, avec $A_{kk}=0$ et $B_{kk}=0$.

a_i et b_i sont les paramètres de l'équation d'état calculés pour le corps pur i , définis précédemment.

Dans notre cas, l'équation (39) peut se simplifier puisque chaque molécule à laquelle nous nous intéressons représente un groupe à part entière. Ainsi, β_{ik} est nul sauf quand la molécule i et le groupe k sont confondus, et dans ce cas β_{ik} est égal à l'unité. L'expression de k_{ij} devient donc :

$$k_{ij} = \frac{\sum_k \beta_{ik} \sum_l \beta_{jl} A_{kl}}{\sum_k \beta_{ik} \sum_l \beta_{il} A_{kl}} \quad (42)$$

Leurs valeurs sont tabulées :

Tableau 2-6 : Matrice des A_{kl} , B_{kl} , paramètres d'interaction des groupes du modèle PPR78

	CO₂	N₂	H₂O
CO₂	A = 0 MPa B = 0 MPa	-	-
N₂	A = 98,42 MPa B = 221,40 MPa	A = 0 MPa B = 0 MPa	-
H₂O	A = 559,33 MPa B = 277,95 MPa	A = 2573,59 MPa B = 5490,33 MPa	A = 0 MPa B = 0 MPa

2.5.2 Simulations

Pour générer les diagrammes d'équilibre, nous avons utilisé le logiciel de simulation Aspen Plus® (ASPEN TECH). Ce logiciel permet de choisir parmi plusieurs modèles thermodynamiques de base et d'en ajuster les paramètres.

Nous avons représenté une unité de séparation de type « Flash 2 » permettant d'effectuer des calculs d'équilibre de phases, en présence de deux (vapeur-liquide) ou de trois (vapeur-liquide-liquide) phases.

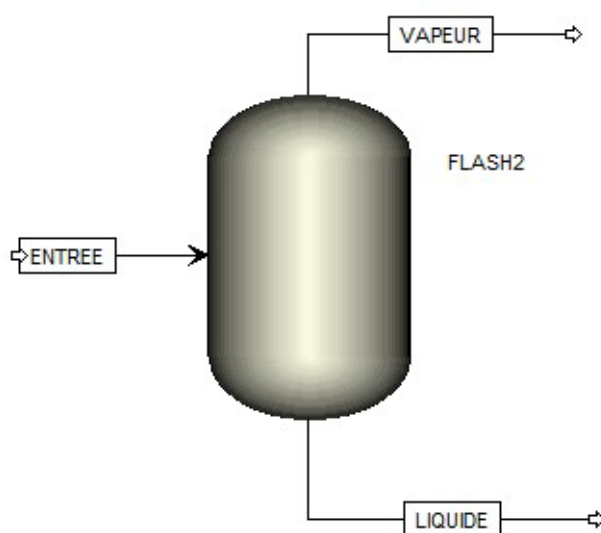


Figure 2-6 : Unité de séparation sous Aspen Plus®

Nous avons ensuite défini les composés chimiques. Nous formulons une première hypothèse simplificatrice qui consiste à négliger les composés solides dissouts. Il serait en effet trop complexe de tenir compte de ces composés pour l'étude des équilibres de phase. Ainsi, nous nous intéressons au système binaire formé par le dioxyde de carbone et l'eau.

Lors de l'étape suivante, nous choisissons la méthode de calcul de propriétés physico-chimiques. La méthode de base sélectionnée est celle de Peng-Robinson, mais nous modifions la valeur du paramètre d'interaction binaire. Dans la méthode de Peng-Robinson définie par Aspen Plus, le paramètre d'interaction binaire $k_{ij}(T)$ est de la forme :

$$\text{---} \quad (43)$$

KA_{ij} , KB_{ij} et KC_{ij} sont les trois constantes que nous pouvons ajuster.

Or, l'expression de $k_{ij}(T)$ de la méthode PPR78 est plus complexe et ne peut se mettre sous la forme de l'équation (41). Pour contourner le problème, nous générons un fichier Excel qui permet, à l'aide d'une macro (cf. annexe 3), de calculer la valeur de k_{ij} à différente température. Nous allons seulement déterminer la constante KA_{ij} dans Aspen Plus, par la valeur de k_{ij} calculé sous Excel, à la température T pour laquelle nous traçons le diagramme de phase isotherme. Pour générer l'ensemble des diagrammes, il faudra à chaque fois ajuster la valeur de KA_{ij} .

Nous définissons ensuite les caractéristiques du flux d'entrée. La température, la pression ainsi que le débit massique total et individuel des composés sont les grandeurs à spécifier. Nous devons également spécifier la température et la pression au sein du séparateur. Pour générer le diagramme de phase, nous utilisons l'outil *Tools > Analysis > Property > Binary > Analysis type : Pxy*. Nous choisissons la température à laquelle nous voulons obtenir les courbes (celle utilisée pour le calcul de k_{ij}) et l'unité de la composition (fraction massique du CO_2).

2.5.2.1 Conditions d'équilibre dans le mélangeur statique

Une bonne connaissance des équilibres de phases au sein du mélangeur statique permet de choisir les conditions de pression et de température optimales pour avoir un mélange intime entre le dioxyde de carbone et l'extrait liquide.

À l'aide du logiciel Aspen Plus[®], nous traçons les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur isothermes. Nous travaillons à des températures comprises entre la température critique du CO₂ (304,2 K) et la température critique de l'eau (647,25 K). Il existe une zone, comprise entre 533 K et 375 K, pour laquelle le diagramme d'équilibre ne se présente pas sous la forme d'un fuseau, mais plutôt de deux courbes, celle de rosée et celle d'ébullition, qui tendent vers l'infini. Ainsi, comme le prévoit la classification de Van Konynenburg, la courbe critique du système binaire CO₂-H₂O est discontinue. La figure 2-7 représente la pression critique en fonction de la température critique du système binaire CO₂-H₂O.

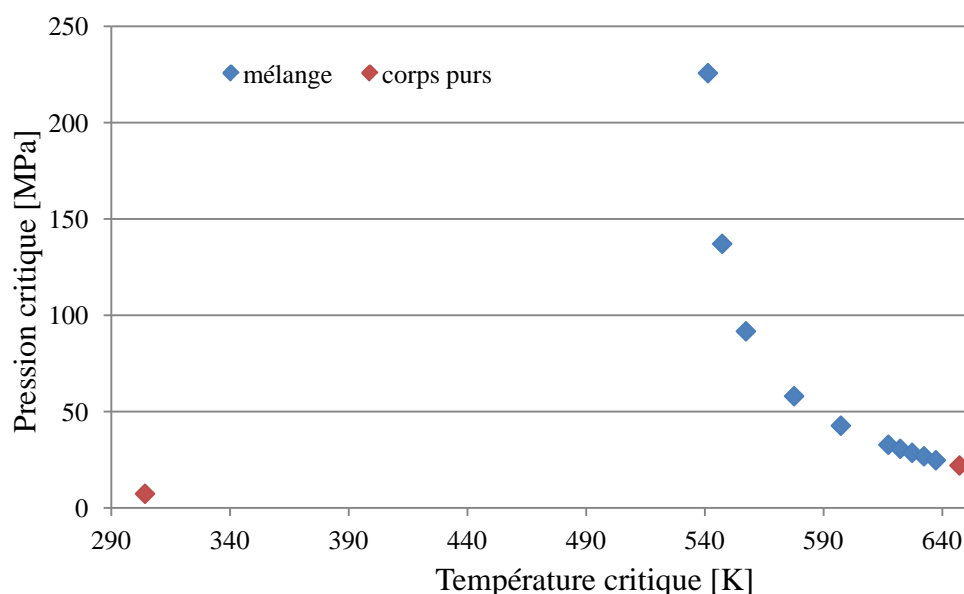


Figure 2-7 : Pression critique vs. Température critique du binaire CO₂-H₂O

Pour le procédé *PGSS-drying*, l'idéal serait de former un mélange homogène d'une seule phase en amont de la buse. En effet, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, plus le dioxyde de carbone est dissout dans le liquide, mieux il pourra jouer son rôle d'agent d'expansion et donc plus l'atomisation produira des gouttelettes fines.

Admettons que nous choissions une composition du mélange riche en eau, il faudrait atteindre des températures assez élevées, au-delà de 543 K, pour former une phase unique supercritique. De plus, les pressions requises pour être au dessus du point critique augmentent très rapidement dès que nous nous éloignons du point représentant l'eau pure. Il est donc difficilement envisageable de travailler dans ces conditions.

Notre zone de travail se situe donc dans une région diphasique du diagramme d'équilibre, constituée d'une phase liquide, principalement de l'extrait, et d'une phase supercritique, formée par le dioxyde de carbone. L'équilibre thermodynamique prévoit qu'une partie du CO₂ se dissout dans la phase liquide, et inversement, une partie du liquide s'évapore pour se retrouver dans la phase gazeuse.

Le diagramme de la figure 2-8 illustre l'équilibre de phases à $T = 383\text{K}$, correspondant à la température généralement utilisée au sein du mélangeur statique lors de nos expériences de micronisation. La pression observée en amont de la buse est d'environ 10 MPa, à cette pression les phases présentes sont :

- une phase liquide riche en extrait, contenant 3,42 %_{massique} de dioxyde de carbone
- une phase supercritique riche en CO₂, contenant 1,92%_{massique} d'eau.

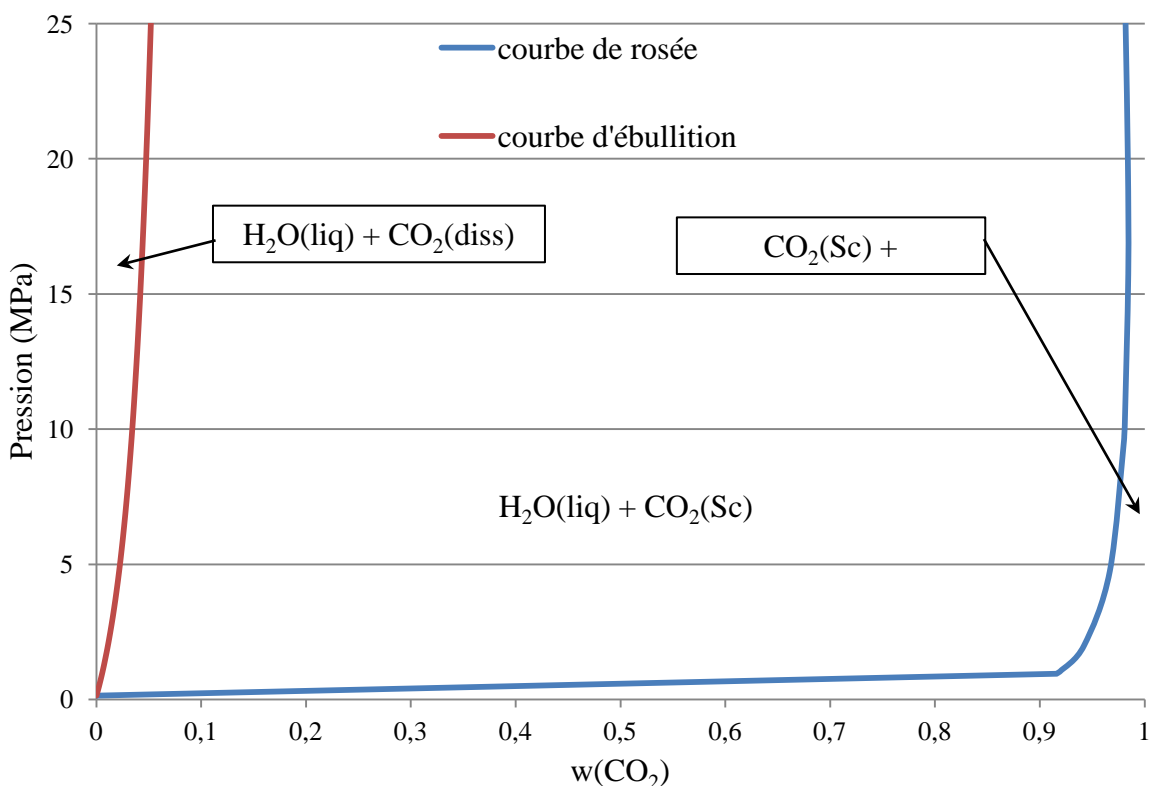


Figure 2-8 : Diagramme d'équilibre des phases du système binaire $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à $T=383\text{K}$

La courbe d'ébullition présente une forte pente, ce qui signifie concrètement qu'une variation, même importante, de la pression dans le mélangeur statique, ne devra pas avoir une si grande influence sur la solubilité du CO_2 dans l'extrait liquide. À titre d'exemple, lorsqu'on augmente la pression de 10 à 20 MPa, la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau passe de 3,42%_{massique} (soit 35,5 g/L) à seulement 4,75%_{massique} (soit 49,9 g/L). Nous pouvons donc considérer que la pression à l'amont de la buse n'est pas un paramètre critique du procédé. Il est cependant nécessaire de s'assurer qu'elle se situe au-dessus de la pression critique du CO_2 , à savoir 7,38 MPa.

Si nous nous intéressons à l'influence de la température (figure 2-9), nous remarquons qu'une augmentation de la température aura un effet néfaste sur la solubilité du dioxyde de carbone au sein de l'extrait aqueux. En effet, en passant de 383K à 433K, nous diminuons la

quantité de CO_2 dissous de 35,5 g/L à 22,2 g/L. Nous devons donc limité la température au sein du mélangeur statique.

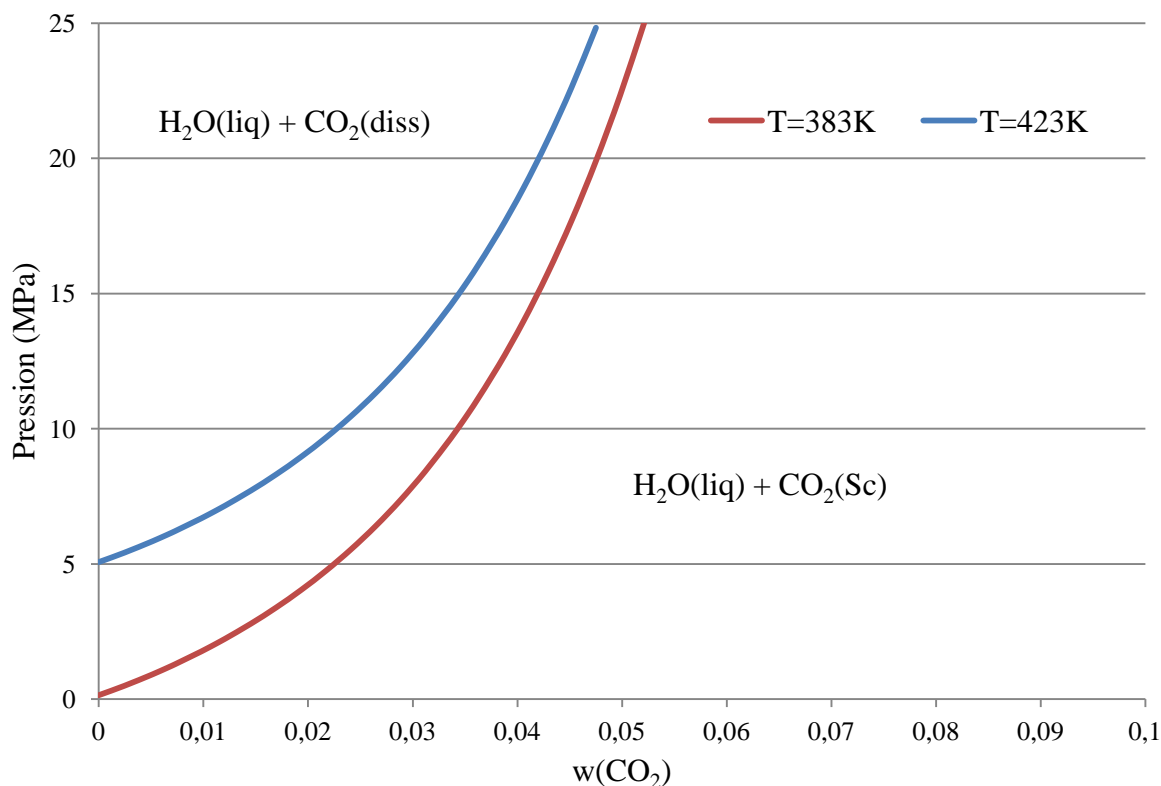


Figure 2-9 : Solubilité du CO_2 en fonction de la température

2.5.2.2 Conditions d'équilibre dans la chambre de pulvérisation

La dépressurisation du flux dans la chambre de pulvérisation s'accompagne d'un changement de pression et de température. Le système se retrouve dans un nouvel état d'équilibre. Cette fois-ci, la prédiction des diagrammes d'équilibre permet de connaître la zone où tout le flux est à l'état vapeur. Nous voulons en effet garantir les conditions pour que toute l'eau contenue dans l'extrait s'évapore, se séparant ainsi des composés solides.

Bien que l'enceinte soit ouverte à l'atmosphère, nous observons une légère surpression lors des expériences due à une ouverture trop faible par rapport au débit total. Par conséquent, nous traçons la courbe de rosée à la pression de 0,3 MPa. La zone de travail se situe au-dessus de la courbe de rosée. À titre d'exemple, si nous travaillons avec un débit total de 41,6g/min, dont 96,2%_{massique} est formé par le CO₂, la température minimale de la chambre de séchage est de 339,3K.

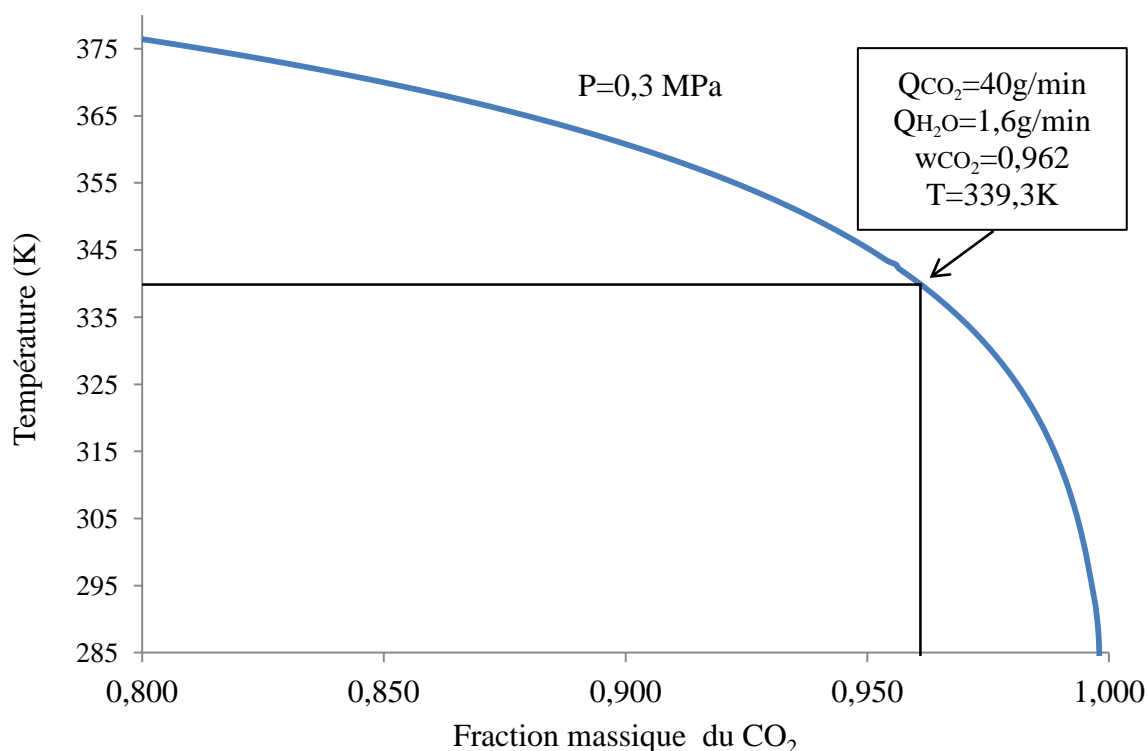


Figure 2-10 : Courbe d'équilibre liquide-vapeur du système binaire CO₂-H₂O à P=0,3 MPa

2.5.3 Bilan des connaissances

Nous venons de déterminer les conditions d'équilibre dans le mélangeur statique et dans la tour de micronisation. Nous sommes en effet capables de prévoir la quantité de dioxyde de carbone sous la forme dissoute à la sortie du mélangeur statique, à condition d'avoir pu atteindre

l'équilibre. Alors qu'une augmentation de la pression aura un effet positif, une augmentation de la température au sein du mélangeur statique diminue notablement la quantité de CO_2 dissous.

L'étude des conditions d'équilibre dans la tour de micronisation nous permet de conclure que plus le ratio CO_2 /extrait est grand, plus il sera facile d'atteindre les conditions, en terme de température, pour lesquels nous serons en présence d'une phase vapeur unique.

Cependant, ces prédictions ont leurs limites. Nous avons posé l'hypothèse d'un système binaire. Nous ne tenons donc pas compte de l'influence des composés dissous, présents dans les extraits de bleuet. Il serait trop complexe de modéliser ces solutés. Nous avons également négligé la présence d'éthanol dissous dans l'extrait et que nous retrouvons dans la majorité de nos expériences. Le modèle PPR, n'inclut pas le groupement alcool $-\text{OH}$ et ne peut donc prévoir son effet bénéfique sur la solubilité du CO_2 dans l'extrait aqueux.

CHAPITRE 3 DÉVELOPPEMENT DU PROCÉDÉ

Ce chapitre traite de la mise en œuvre du procédé de micronisation supercritique en mode *PGSS-drying*. La figure 3-1 illustre le cheminement suivi pour réussir à former des particules solides à partir d'un extrait de bleuets.

Le défi se situe à deux niveaux. Il faut d'abord réussir à adapter le montage expérimental pour un fonctionnement optimal de la micronisation. Les modifications apportées se concentrent sur la configuration de la tour de séchage. L'extrait de bleuets est une matrice complexe dont l'influence sur le procédé est plus difficile à juger ; c'est pourquoi avant d'entreprendre des modifications, nous validons le fonctionnement avec des composés de référence (soit un extrait de thé vert, pour lequel le succès de la micronisation en mode *PGSS-drying* a été prouvé [23], soit un système simple de solution aqueuse de maltodextrine, facile à sécher).

En parallèle, il faut déterminer les conditions opératoires adéquates toujours dans le but ultime de former de la poudre d'extrait de bleuet. Pour cela, nous partons d'une gamme large de valeurs des différents paramètres clés (les débits de dioxyde de carbone et d'extrait, ainsi que leur ratio, les températures du mélangeur statique et de la tour de micronisation), puis nous la restreignons au fur et à mesure que les modifications sont apportées au dispositif expérimental. L'influence et l'importance des paramètres sont discutées dans ce chapitre. Trouver la composition optimale de l'extrait de fruit fait également partie des défis. Pour cela, nous mettons l'accent sur sa nature (enzymatique ou chimique), sa teneur en solides dissous, l'ajout d'un co-soluté (éthanol et/ou maltodextrine).

3.1 Expériences dans la configuration initiale

3.1.1 Essais avec le bleuet

3.1.1.1 Description

Une première série d'expériences est réalisée avec le montage décrit dans la partie « Matériel et méthodes ». Une quarantaine d'expériences (cf. annexe 5) est planifiée pour explorer l'influence des différents paramètres du procédé :

- le débit de dioxyde de carbone, variant entre 18 g/min et 45 g/min ;
- le débit d'extrait, réglé entre 0,6 g/min et 9,6 g/min, offrant des ratios gaz/liquide (RGL) entre 3,1 et 75 ;
- la température du mélangeur statique, sondée entre 313K et 498K ;
- la température de la chambre de pulvérisation, ajustée entre 313K et 353K.

Plusieurs types d'échantillon ont été testés :

- l'extrait enzymatique brut contenant environ 12 % de solide ;
- l'extrait avec 2,5 %_{massique} de maltodextrine ;
- l'extrait avec 25 %_{volumique} d'éthanol ;
- l'extrait concentré jusqu'à 42 % de solide ;
- des extraits recomposés à 5, 8,5 et 12 % en matière solide.

Les extraits recomposés sont obtenus à partir de la dissolution de poudre de bleuet dans de l'eau distillée. Cette poudre est préparée par lyophilisation de l'extrait enzymatique. L'intérêt est de pouvoir contrôler avec précision la teneur en matière solide.

3.1.1.2 Résultats et discussion

Aucune des expériences effectuées n'a permis de microniser l'extrait et d'obtenir une poudre sèche. Les résultats sont globalement similaires et peuvent se résumer à :

- un recouvrement grossier des parois par l'extrait. L'aspect va de l'état liquide à quelque chose de plus sec, en passant par un état visqueux et collant suivant les conditions opératoires.
- du liquide, à la sortie de l'enceinte de micronisation, plus concentré que l'extrait initial.

Nous avons tout de même remarqué quelques nuances et tendances au fil des expériences, qui peuvent nous orienter sur le rôle joué par certains paramètres du procédé. La quantification des résultats étant difficile, le jugement reste simplement qualitatif.

➤ Débit de liquide et ratio RGL

La photo 3-1 ci-dessous donne l'exemple des expériences 36 et 37 (en haut) comparées aux expériences 25 et 41 (bas). Pour la première série, le débit de liquide est d'environ 4g/min (donnant un RGL d'environ 9), alors que pour la deuxième série, le débit d'extrait est plus faible, de l'ordre de 1g/min (donnant un RGL autour de 45). Sauf pour l'expérience 36, pour laquelle la température dans le mélangeur est de 363K, les conditions de température au sein du mélangeur statique et de la chambre de micronisation sont identiques pour ces quatre expériences : respectivement de 388K et 348K.

Nous constatons que lorsque le débit d'extrait à traiter est plus faible, nous le concentrons davantage. Il s'écoule alors moins facilement hors de l'enceinte de séchage et reste sur les parois sous forme de traces visqueuses et collantes. Mais le débit d'extrait n'est pas à considérer seul dans son absolu : il faut le conjuguer avec le ratio gaz/liquide (RGL). En effet, une variation du débit d'extrait de 1 à 10 g/min n'aura qu'une influence au millième de seconde sur le temps de résidence. Mais elle aura un plus grand impact sur la composition massique et par

conséquent sur les conditions d'équilibre de phases. Ainsi, à pression et température fixées, plus le ratio gaz/liquide est grand, plus le processus d'évaporation est facilité.



Photo 3-1 : Résultats des expériences 36, 37, 25 et 41 avec de l'extrait de bleuet

➤ Ajout d'éthanol

Ce qui distingue l'expérience 25 de la 41, est la présence d'éthanol dans l'extrait dans la première, avec une teneur de 25 %v/v. Nous avons observé un aspect différent du dépôt. Il est comparable à une mousse, révélant la présence de gaz emprisonné dans l'extrait. Cet aspect ne se retrouve pas dans le dépôt d'extrait de l'expérience 41. Nous pouvons donc supposer qu'une quantité plus importante de CO_2 a été dissoute lors de l'expérience 21. Cela confirme que l'éthanol favorise la solubilité du dioxyde de carbone dans l'extrait de fruit, dont le solvant naturel est l'eau. La présence d'éthanol peut donc servir à améliorer la fragmentation du jet à la sortie de la buse.

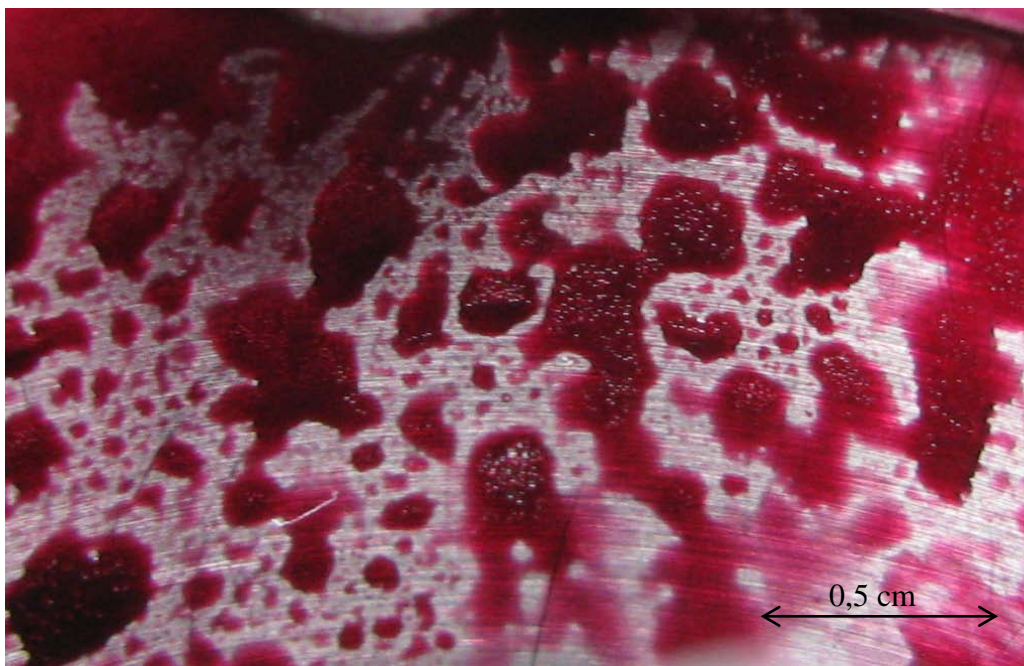


Photo 3-2 : Zoom sur la paroi de la chambre de micronisation de l'expérience 21

3.1.2 Essais avec le thé

3.1.2.1 Description

Comme nous venons de voir, la micronisation de l'extrait de bleuet a été infructueuse quelles que soient les conditions opératoires. Pour essayer d'identifier la source du problème, nous nous tournons vers les travaux de Meterc et coll. [23]. Ils ont réalisé la micronisation d'un extrait de thé vert avec un procédé *PGSS-drying*, similaire au nôtre. Le cas du thé vert est d'autant plus intéressant qu'il s'agit d'un extrait riche en polyphénols.

Pour répéter leurs expériences, un extrait de thé vert est préparé selon le protocole détaillé dans l'article. Meterc et coll. ont testé plusieurs conditions opératoires. Lorsque la température du mélangeur statique et de la chambre de séchage sont respectivement de 398K et de 337K, ils ont obtenu une poudre finale avec le plus faible taux d'humidité (5,06 %) et avec la plus grande

teneur en polyphénols (8,8 %w/w). Nous avons donc choisi ces conditions. L'article ne précise pas les débits de dioxyde de carbone et d'extrait de thé. Nous savons seulement que le premier est compris entre 1 et 60 kg/h et que le second est majoré à 5kg/h, mais nous ignorons leur ratio. Trois ratios sont testés lors de nos expériences, comme cela est récapitulé dans le tableau 3-1 ci-dessous.

Tableau 3-1 : récapitulatif des conditions opératoires avec l'extrait de thé vert

N°exp	Q_{CO2} [g/min]	Q_{extrait} [g/min]	Ratio Q_{CO2}/Q_{ext}	Flux d'azote
9	45	1,6	28,1	non
10	45	1,6	28,1	oui
11	20	4,4	4,5	oui
12	45	4,4	10,2	oui

3.1.2.2 Résultats et discussion

Un dépôt sec recouvre une partie des parois de l'enceinte de micronisation. La photo 3-3 ci-dessous montre le résultat obtenu lors de l'expérience 12. Ces quatre dernières expériences étant concluantes, nous pouvons mettre en cause la nature de l'extrait pour expliquer les résultats précédents. La teneur en sucre joue indéniablement un rôle néfaste.

Cependant, les essais avec l'extrait de thé vert ne sont pas entièrement satisfaisants. En effet, une grande partie de l'extrait se retrouve à l'état liquide à la sortie de l'enceinte de micronisation. Lors de l'expérience 12 par exemple, pour 110 mL d'extrait passé, nous récupérons environ 70 mL de liquide à la sortie. Ce constat nous amène à penser que le temps de résidence τ de l'extrait au sein de la chambre de séchage est insuffisant pour pouvoir évaporer

toute l'eau. Un calcul rapide de $\tau_{\text{év}}$ révèle en effet que l'extrait ne séjourne pas plus de quelques secondes dans l'enceinte chauffée. Ce temps est extrêmement court au vu des cinétiques de séchage.

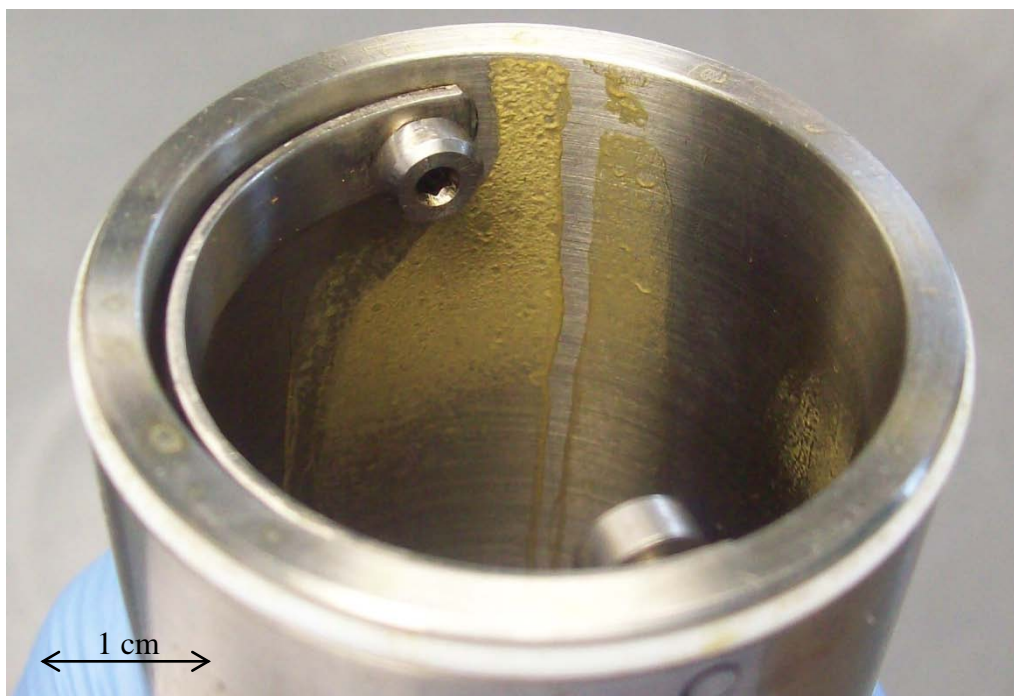


Photo 3-3 : Résultat de l'expérience 12 avec l'extrait de thé vert

Rappelons que cette chambre a été conçue pour travailler en mode antisolvant. Or dans ce mode, la chambre de micronisation est au préalable pressurisée avec le CO_2 . Ceci offre un milieu gazeux dense, dans lequel le jet est freiné par les frottements. Dans le mode *PGSS-drying*, le jet est propulsé dans un milieu à pression atmosphérique, avec une vitesse plus importante.

Nous devons donc apporter un changement majeur au procédé en augmentant le volume de la chambre de pulvérisation V1. La nature de l'extrait semble aussi être problématique puisqu'avec l'extrait de thé, contrairement à l'extrait de bleuet, nous avons tout de même réussi à former un dépôt poudreux.

3.2 Premières modifications du montage expérimental

3.2.1 Une chambre de micronisation de plus grand volume

Il a donc fallu remplacer la chambre d'origine par une enceinte plus grande pour augmenter le temps de résidence. Nous avons fait usiner une nouvelle chambre de séchage avec un diamètre d'environ deux fois et demie plus large et d'une longueur cinq fois plus grande. Les dimensions de cette nouvelle enceinte sont indiquées sur la figure 3-2.

La chambre de micronisation a désormais un volume de $12\,710\text{ cm}^3$, soit une capacité d'environ 27 fois plus grande que la chambre initiale. Le temps de résidence est d'autant de fois plus grand, puisqu'il y a une relation directe de proportionnalité. On passe donc de quelques secondes dans l'ancienne configuration à une vingtaine de secondes pour la nouvelle. Le temps de résidence est calculé sur un modèle similaire à celui du temps de résidence dans le mélangeur statique, détaillé en annexe 4.

Le chauffage de l'enceinte est assuré par deux paires d'éléments de chauffe semi-circulaires, chacun capable de délivrer une puissance de chauffe de 500W. La régulation de la température est commandée par un thermocouple de surface positionné à mi-hauteur sur la paroi externe de l'enceinte. Nous avons également placé deux capteurs de température afin d'établir un profil thermique entre le haut (capteur latéral) et le bas de la chambre de séchage (capteur plongeant).

Dans le bas de la chambre de micronisation, nous disposons une grille à maillage fin pour retenir les particules éventuellement formées.

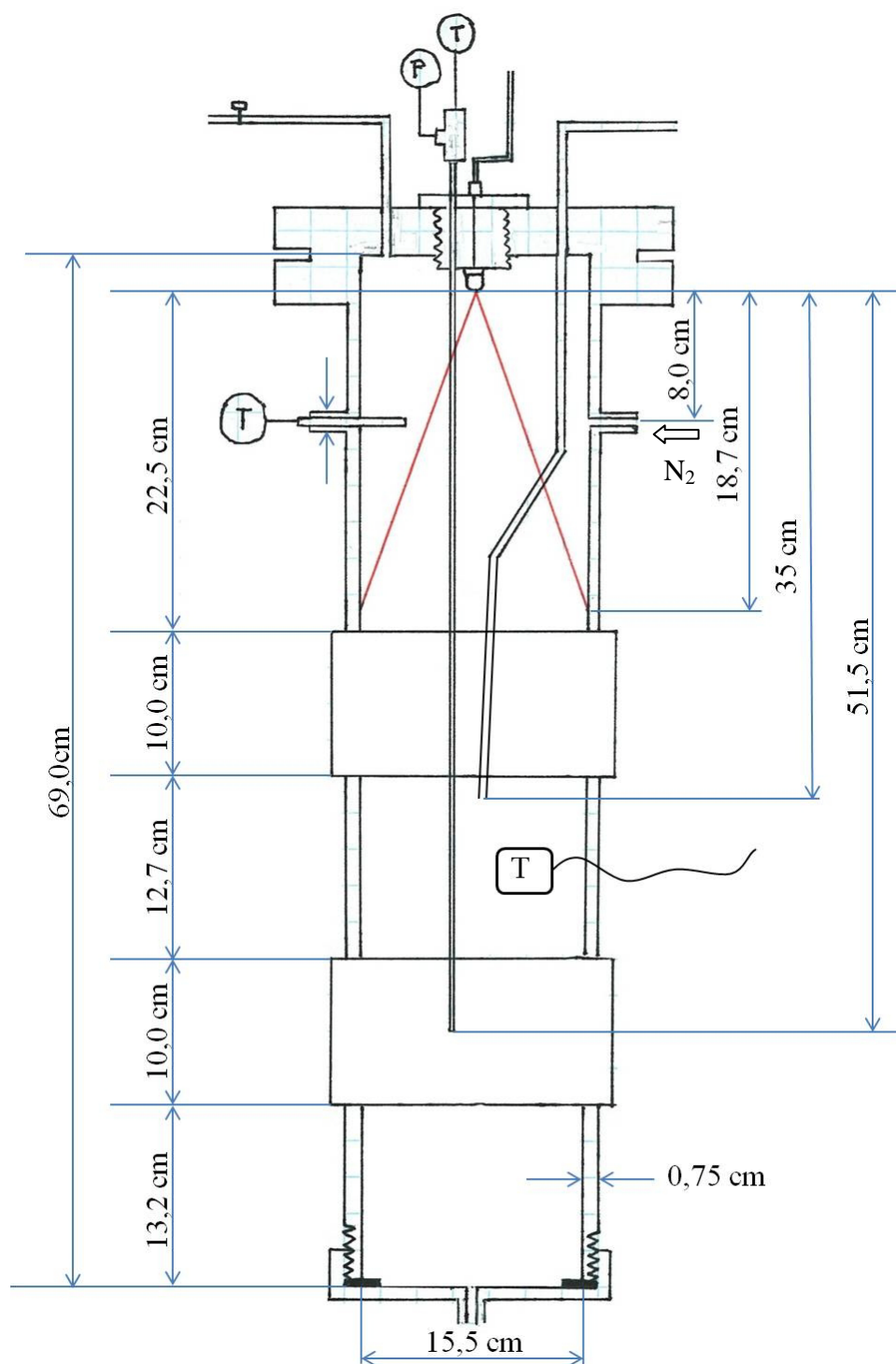


Figure 3-2 : Schéma et dimensions de la nouvelle chambre de micronisation

3.2.2 Un nouveau type de buse d'atomisation

Un problème d'obturation revenait fréquemment avec la buse fournie par Thar SCF. Très peu d'informations ont été fournies par le constructeur au sujet de cette buse d'atomisation. En réalité, seul le diamètre de l'orifice est connu (100 microns).

Nous avons changé de buse au même moment que nous troquions la chambre de micronisation. Nous avons opté pour une buse Schlick, modèle 121 V, d'un diamètre d'orifice de 300 microns, d'un angle de jet de 45° et avec un jet en forme de cône creux.

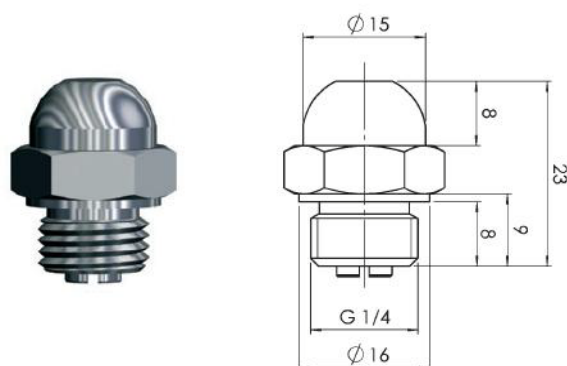


Figure 3-3 : Buse d'atomisation de Schlick (image issue du catalogue en ligne)

Le diamètre a été sélectionné en fonction des débits d'opération et de la pression que nous voulions atteindre à l'amont de la buse. Il est en effet important d'assurer une pression minimale de 7,38 MPa pour que le CO_2 se trouve dans son état supercritique. La taille des gouttelettes à la sortie devrait être de l'ordre de 20 microns [96]. L'angle de pulvérisation doit également être choisi avec attention, en fonction de la largeur disponible dans la chambre de micronisation. Avec un angle de 45° , la distance d'impact du jet contre les parois est de 18,7 cm à partir du haut de la chambre d'atomisation. Cela laisse suffisamment d'espace pour que le jet prenne son expansion.

3.2.3 Un courant d'azote chaud

Pour favoriser le séchage des particules et en analogie avec les procédés de séchage conventionnel par atomisation, un courant d'azote chaud a été ajouté (cf. figure 3-4). L'entrée dans la chambre de séchage se fait dans la partie supérieure (Figure 3-2). Initialement, l'entrée était dirigée directement vers le centre, mais nous l'avons modifié en cours de projet pour que le flux devienne tangentiel à la paroi. Cette dernière configuration permet de créer un mouvement de rotation de l'atmosphère à l'intérieur de la chambre de séchage, ce qui devrait accroître le temps de séjour des particules.

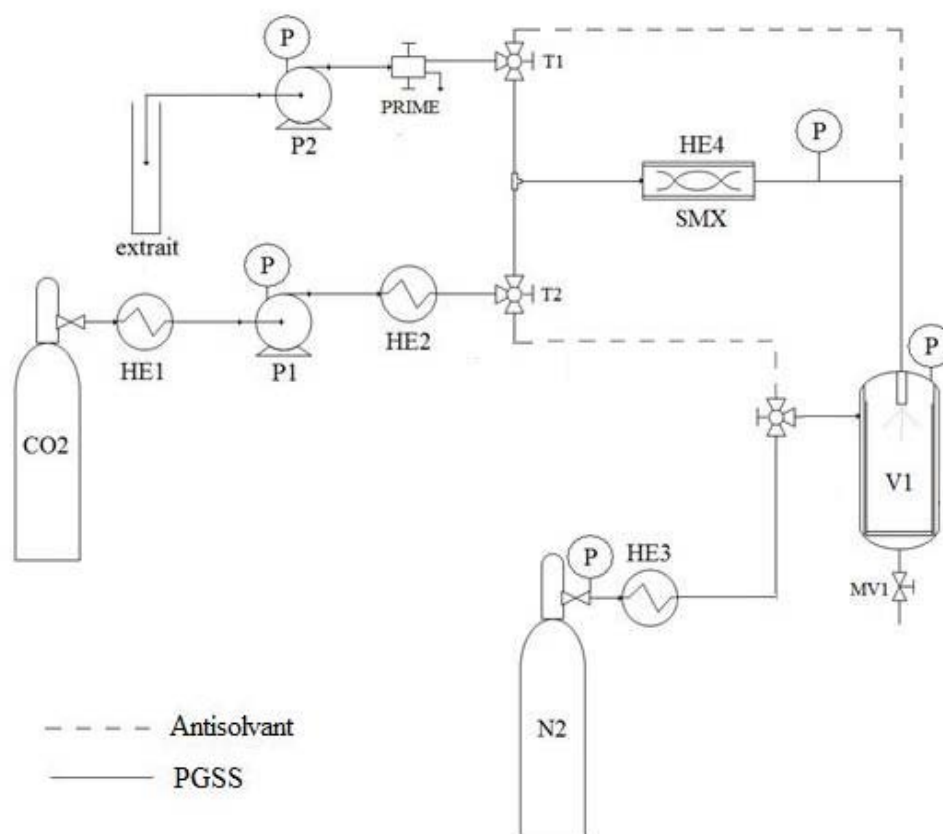


Figure 3-4 : Schéma du montage expérimental après l'ajout du courant d'azote

La ligne d'alimentation de l'azote n'étant pas équipée de rotamètre, nous ne pouvons qu'estimer le débit et cela à l'aide d'une jauge de pression située sur la bombonne d'azote. En effet, le débit massique peut être calculé par la relation suivante :

$$\text{-----} \quad (44)$$

Avec :

- Q_{N_2} : le débit massique d'azote (en g/min)
- V_{bombonne} : le volume de la bombonne, que nous estimerons à $5,42.10^{-2} \text{ m}^3$, d'après son diamètre externe (24 cm) et sa hauteur (120 cm)
- M_{w,N_2} : la masse molaire de l'azote, égale à 28 g/mol
- R : la constante des gaz parfaits, égale à 8,314 J/mol/K
- T_{amb} , la température à l'intérieur de la bombonne, égale à la température ambiante (en K)
- ΔP : la différence de pression de la bombonne entre le début et la fin de l'expérience (en Pa)
- Δt : la durée de l'expérience pendant laquelle l'azote était utilisé (en min)

Bien que le rôle de l'azote soit de faciliter le séchage, il peut avoir un effet néfaste si le débit est trop important. En effet, plus le débit est important, plus le temps de résidence des gouttelettes dans l'enceinte de séchage est restreint. Ainsi à titre d'exemple, si le débit d'azote est de 40 g/min, ce qui est de l'ordre de grandeur du débit de CO_2 , alors le temps de résidence d'une goutte sera d'environ douze secondes. Avec un débit d'azote quatre fois moindre, le temps de résidence passe à environ vingt-et-une secondes. Enfin, si le débit d'azote est nul, le temps de résidence est d'environ vingt-neuf secondes. Il faudrait donc travailler avec un débit d'azote inférieur à 10 g/min pour ne pas nuire au séchage.

3.3 Expériences dans la nouvelle configuration avec le bleuet

3.3.1 Description

Dans une approche similaire aux premières expériences, réalisées dans la configuration initiale, une seconde campagne d'expériences est menée dans le but d'explorer l'influence des différents paramètres du procédé. Les expériences se font principalement avec de l'extrait chimique, puisque nous avons pressenti ce mode d'extraction comme étant plus avantageux par rapport à l'extraction enzymatique. Il contiendrait en effet moins de sucre.

Un tableau a été introduit en annexe 6 pour récapituler l'ensemble des conditions testées. Par rapport à la première série d'expérience, nous avons restreint la gamme d'exploration de certains paramètres, ainsi :

- le débit de dioxyde de carbone varie de 35 à 45 g/min ;
- le débit d'extrait s'échelonne entre 0,76 et 7,36 g/min, offrant un ratio gaz/liquide (RGL) entre 4,8 et 59,2 ;
- la température du mélangeur statique est testée entre 338 et 408K;
- la température de la chambre de micronisation varie entre 313 et 403K.

3.3.2 Résultats et discussions

Une première conclusion serait que la micronisation de particules solides reste fastidieuse. Notons tout de même que très peu d'expériences ont donné de liquide en sortie (photo 3-4-a). Les résultats « balancent » majoritairement entre une pâte collante et visqueuse (photo 3-4-b) et un recouvrement de la bouteille de collecte quasi homogène par des fines gouttelettes (photo 3-4-c). Nous avons également pu obtenir une pâte visqueuse contenant des particules solides, la rendant

granuleuse (photo 3-4-d). Ces observations témoignent que le système est capable d'évaporer une grande majorité du solvant, mais que l'étape de séchage ne se finalise pas.



Photo 3-4 : Résultats des expériences intermédiaires

Les éléments chauffants sont capables de fournir une puissance de 2000 watts (chaque élément délivre 500 W). Cet apport de flux de chaleur est suffisant pour sécher complètement notre extrait. En effet, un bilan global indique qu'il suffit d'une puissance d'environ 51 watts pour éliminer toute l'eau. Cette puissance est calculée comme suit :

(45)

Avec :

- q_{requis} le flux d'énergie nécessaire à l'évaporation [W]
- w_{eau} la fraction massique d'eau dans l'extrait de fruit [$\text{kg}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{extrait}}$]
- $Q_{\text{m,extrait}}$ le débit massique de l'extrait [kg/s]
- ΔH_v la chaleur latente de vaporisation de l'eau (2 257 000 J/kg)

Le manque de séchage ne serait donc pas lié à un apport insuffisant d'énergie, mais plutôt à un manque de temps pour que le séchage soit complet.

Dans la suite nous discutons le rôle des principaux paramètres du procédé.

➤ **La température de la tour d'atomisation**

La température de la tour de séchage est un des paramètres les plus cruciaux du procédé. Il s'agit d'un compromis, limité par une valeur maximale au-delà de laquelle le produit se détériore considérablement et par une valeur minimale requise pour évaporer toute l'eau contenue dans l'extrait.

Les expériences effectuées, même proche de la température maximale critique, n'aboutissent pas à une poudre. Nous effectuons donc une analyse thermique des extraits pour déterminer leur température de transition vitreuse. En effet, pour des composés qui ont tendance à former un produit collant, la température de séchage ne doit pas excéder de plus de vingt degrés

la température de transition vitreuse T_g . Une nouvelle valeur maximale de la température est donc ainsi fixée.

Température critique de dénaturation

Une série d'expériences a permis de voir l'influence de la température de séchage. Ainsi, les expériences 93 à 96 diffèrent seulement par la valeur de consigne du système de chauffage de la tour de séchage, allant de 373K à 403K, par échelon de dix degrés.

À partir de 393K, le dépôt d'extrait prend une teinte caramel, ce qui témoigne d'une forte dégradation thermique du produit. Nous limitons nos futures expériences à une température de consigne aux parois de 383K. Les capteurs de température en haut et en bas de l'enceinte de séchage mettent en évidence un écart de température d'environ 10-15K entre la valeur de consigne et la température de l'atmosphère interne. La figure 3-5 donne l'exemple d'un profil de température obtenu lors d'une expérience de micronisation avec une valeur de consigne de 383K aux parois. L'origine de l'axe est au niveau de la buse d'atomisation. Une température plus grande est observée en vis-à-vis des éléments chauffants.

Température de transition vitreuse

Nous avons effectué des analyses thermiques sur quatre types d'échantillon :

- l'extrait enzymatique liquide
- l'extrait enzymatique lyophilisé
- l'extrait chimique non concentré liquide
- l'extrait chimique lyophilisé.

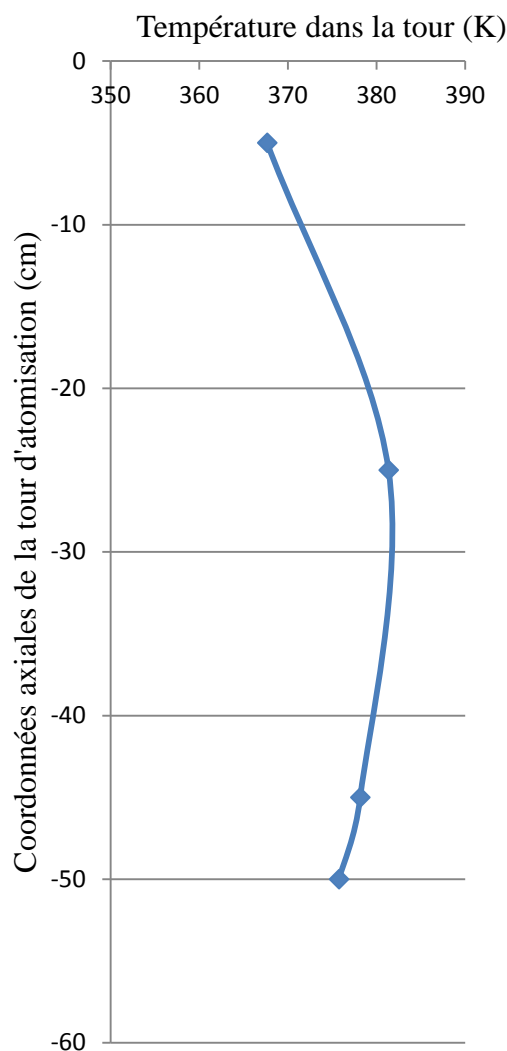


Figure 3-5: Profil de température dans la chambre de micronisation, consigne à 383K

Seul l'extrait chimique lyophilisé présente une variation du flux de chaleur, indiquant une température de transition vitreuse (figure 3-6). La mesure est effectuée en duplicata et nous donne une valeur de 329,3K et 330,6K. Il est fort probable que les températures T_g de l'extrait tampon non concentré et des extraits enzymatiques (liquide et lyophilisé) se situent en dehors de la zone d'analyse. Leurs T_g respectives seraient en effet inférieures à 323K. L'extrait chimique liquide contient plus d'eau, ce qui diminue sa température de transition par rapport à l'extrait lyophilisé. Quant aux extraits enzymatiques, ils contiennent plus de sucres simples, ce qui a également un impact défavorable sur leur T_g .

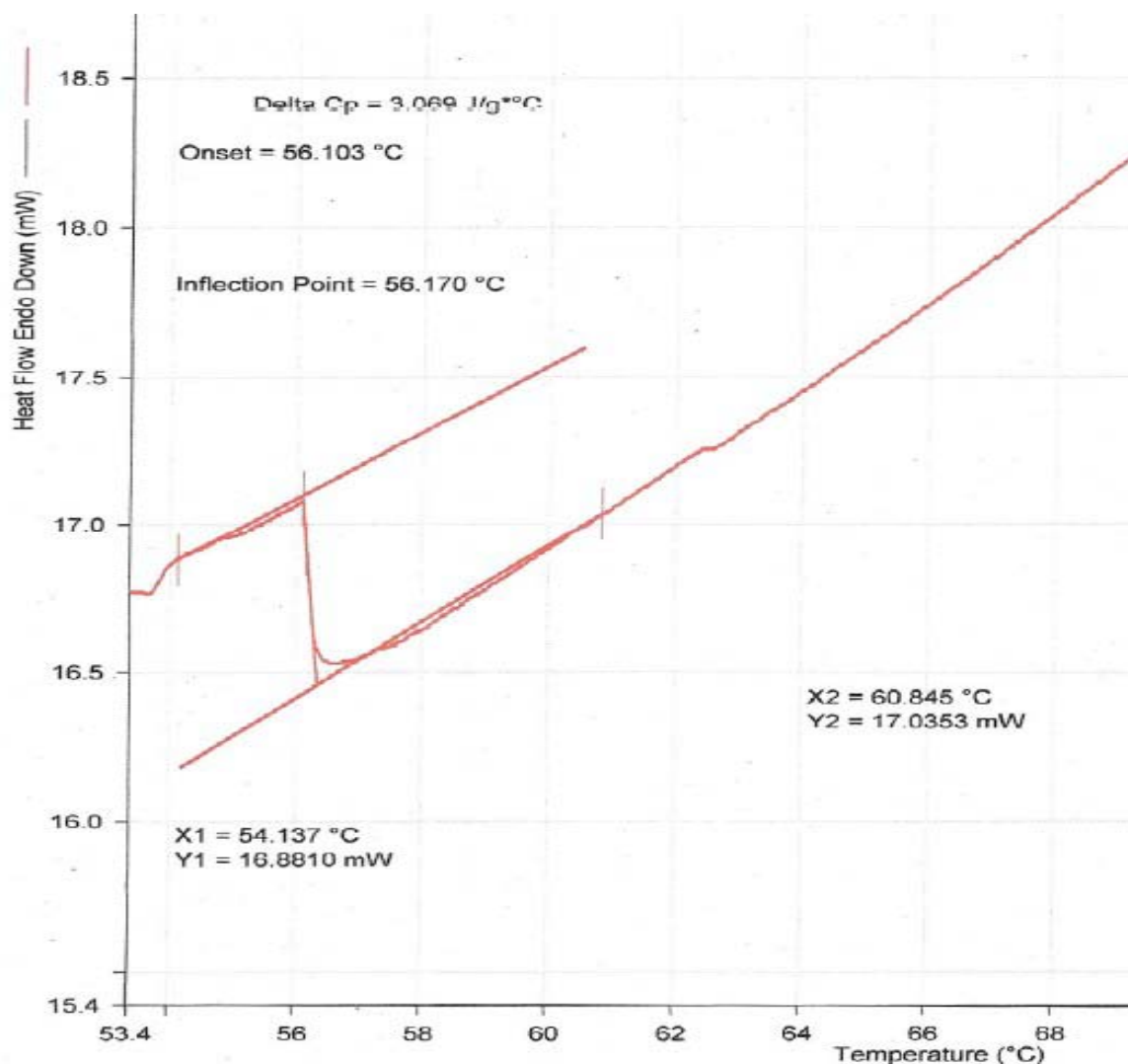


Figure 3-6: Courbe de DSC de l'extrait tampon non concentré

La température de transition vitreuse impose une température de séchage relativement faible (inférieur à 70° C) et ne garantie pas de bonnes conditions de séchage. Le temps de résidence dans la chambre de séchage n'est donc plus le seul paramètre en cause dans l'inefficacité du séchage. Nous devons également modifier la nature de l'extrait, en ajoutant par exemple de la maltodextrine, qui permet d'élever la température de transition vitreuse. Cette démarche sera présentée dans le paragraphe 3.6.2.

➤ **La température dans le mélangeur statique**

Pour estimer l'influence de la température au sein du mélangeur statique, nous pouvons confronter les résultats des expériences 52 ou 68, avec les expériences 72 et 73. Les températures T_{SMX} sont respectivement de 388, 368 et 408K, les autres paramètres étant quasi égaux. Nous n'avons pu observer de répercussion majeure sur le résultat en faisant varier ce paramètre puisque la micronisation a échoué dans chacun des cas. Cependant lors de l'expérience 73, un produit plus concentré et plus visqueux est récolté à la sortie de la chambre de micronisation. Cette tendance peut avoir pour origine :

- En augmentant la température dans le mélangeur statique, la solubilité de l'eau dans la phase supercritique est favorisée. Le transfert de matière de l'eau vers la phase supercritique a pour conséquence de concentrer l'extrait liquide.
- À la sortie de la buse, le jet subit une décompression qui s'accompagne par une chute de température due à l'effet Joule-Thomson. Avec une température plus grande à l'amont de la buse, la chute de température affectera moins le procédé d'évaporation de l'eau.

Il faut tout de même faire attention à ne pas travailler à de trop hautes températures au sein du mélangeur statique car elle a également une influence sur la solubilité du CO_2 -SC, dans la phase liquide. En effet, d'après la loi d'Henry et comme nous l'avons vu dans les simulations d'équilibres, plus la température est élevée, plus la solubilité d'un gaz diminue. Une température trop élevée pourrait donc porter préjudice au processus de solubilisation et par conséquent d'atomisation. Nous retiendrons une température de 388K pour le mélangeur statique.

➤ **La pression en amont de la buse d'atomisation**

La pression n'est pas une grandeur sur laquelle nous pouvons directement avoir une influence. Elle dépend du diamètre de la buse, du débit total, ainsi que la température en

amont de la buse puisque cela affecte les propriétés physiques du fluide supercritique (notamment sur sa masse volumique ou encore sur sa viscosité).

Une courbe de tendance peut être tracée en reportant les pressions relevées lors des expériences effectuées à une température de 388K dans le mélangeur statique (cf. figure 3-7). Suivant les conditions opératoires, la pression varie entre 7,5 et 10,3 MPa. On est donc dans la zone de pression où le CO₂ est dans son état supercritique, puisque sa pression critique est de 7,38 MPa.

Connaître la pression en amont de la buse est également important pour estimer la chute de pression qui a lieu lors de la détente du flux à travers la buse. Plus la différence de pression entre l'amont et l'aval de la buse est grande, plus la détente est efficace. Ainsi, nous choisirons de travailler à des débits totaux relativement élevés, compris entre 30 et 45 g/min.

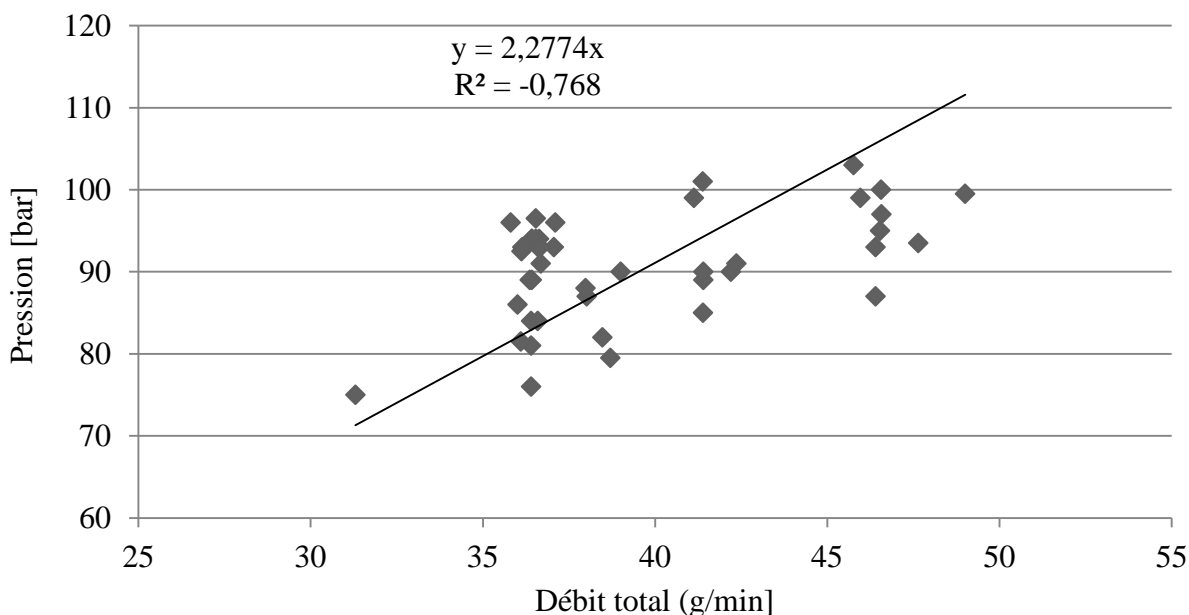


Figure 3-7: Pression à l'amont de la buse en fonction du débit total, T_{SMX} fixée à 388K

➤ **Rôle de l'azote**

Le flux d'azote chaud devait améliorer l'efficacité du séchage, en rallongeant le temps de séjour par l'induction d'un mouvement circulaire des gaz au sein de l'enceinte de séchage, en diminuant la pression partielle de l'eau et en favorisant la circulation de la chaleur. Cependant, tel qu'il a été installé, il semble plutôt avoir un effet limitant.

Premièrement, l'ajout d'un débit gazeux augmente en effet le débit total, accélérant la sortie des particules. Le réglage du débit d'azote se fait à l'aide d'une vanne à la sortie de la bombonne, mais aucune lecture directe n'est permise. Sa valeur moyenne est calculée suivant l'indication de la pression à l'intérieur de la bombonne au début et à la fin de l'expérience. Nous l'avons estimé à environ 29 L/min (soit environ 28 g/min). Il s'agit d'un débit relativement élevé, venant contrebalancer l'avantage du mouvement circulaire.



Photo 3-5 : Accumulation d'extrait sous le jet d'azote

Deuxièmement, il se forme une accumulation de dépôt d'extrait sur les parois à hauteur de l'injection du flux d'azote. Il y aurait un effet d'aspiration du jet issu de la buse. La photo 3-5 en montre un exemple, observé lors de l'expérience 86. Dans cette configuration, nous décidons d'arrêter l'utilisation de l'azote. Il faudrait améliorer le système de diffusion dans la chambre et pouvoir travailler avec un débit faible.

3.4 Expériences avec un composé modèle : la maltodextrine

3.4.1 Pourquoi la maltodextrine?

Les produits alimentaires issus des procédés de séchage par atomisation peuvent être classés en deux catégories : les composés adhésifs et les composés non adhésifs. Les composés non adhésifs peuvent être facilement séchés et donnent une poudre finale non agglomérée. Parmi ces composés, on retrouve le lait écrémé, les gommes, les protéines, ainsi que la maltodextrine en solution.

En revanche, les produits alimentaires riches en sucres et en acides, tels que les jus de fruits, sont reconnus comme appartenant à la catégorie des composés adhésifs [97]. Le caractère collant du produit est plus particulièrement attribué à la présence de sucres de faibles masses molaires, comme par exemple le fructose, le glucose et le sucrose, ainsi qu'à la présence d'acides organiques, tels que l'acide citrique, l'acide malique ou encore l'acide tartrique.

Nous pouvons donc supposer que les résultats peu concluants avec l'extrait de bleuet sont dus à la nature même du produit. En effet, l'extrait enzymatique contient une grande proportion de sucres. Les sucres naturellement présents dans le bleuet sont le glucose et le fructose, ceux mêmes qui poseraient problème. Quant à l'extrait concentré à base de la solution tampon, bien qu'ayant une teneur plus faible en sucre, il contient plus ou moins 15 % d'acide tartrique.

Pour valider notre hypothèse, nous effectuons une série d'expériences de micronisation avec une solution aqueuse de maltodextrine. La maltodextrine est un composé obtenu par l'hydrolyse de l'amidon ou d'une autre fécule par des enzymes ou un acide. Comme nous l'avons déjà évoqué, elle appartient à la catégorie des composés non adhésifs. Ainsi si nous avons les bonnes conditions de séchage nous devons obtenir une poudre individualisée. De plus, elle est

fréquemment utilisée comme aide, lors de procédé de séchage par atomisation. Après l'avoir étudié pur, nous pourrions donc l'ajouter à notre extrait de bleuet.

3.4.2 Descriptions des expériences

Une solution aqueuse de maltodextrine est préparée avec une concentration massique de 10 %. Cette solution contient de plus 20 % v/v d'éthanol.

Le tableau 3-2 récapitule les conditions opératoires explorées lors de la micronisation de la maltodextrine. Les conditions sont celles que nous avons jugées les meilleures d'après les tests précédents avec le bleuet. Le seul paramètre que nous avons varié d'une expérience à l'autre est la température au sein de la chambre de micronisation. Nous l'avons testée à 383K, pour pouvoir faire une comparaison directe avec les expériences faites avec les bleuets, et à 353K.

Tableau 3-2 : Récapitulatif des conditions opératoires pour les premières expériences avec la maltodextrine

N°	Δt [min]	Q_{CO2} [g/min]	$Q_{liq, consigne}$ [g/min]	$Q_{liq, mesuré}$ [mL/min]	T_{SMX} [K]	$T_{chambre}$ [K]
100	34	35	2	3.01	388	383
101	30	35	2	2.98	388	353

3.4.3 Résultats et discussions

3.4.3.1 Validation du procédé de micronisation

Les solutions aqueuses de maltodextrine que nous avons testées et les extraits de bleuet sont comparables lorsque l'on s'intéresse à leur teneur en matière solide. Ainsi, la quantité d'eau à évaporer est similaire. L'expérience 100 a permis de produire une poudre fine et sèche. La photo 3-6 montre l'accumulation des particules dans le fond de la chambre de micronisation. Cette poudre est fluide, malgré un certain degré d'agglomération des particules, et se recueille facilement. Cela prouve donc en tout premier lieu que le choix des conditions opératoires a été judicieusement fait pour la micronisation.



Photo 3-6 : Résultats de l'expérience 100

Une observation au microscope confirme que nous avons bien obtenu des particules, plus ou moins sphériques, de l'ordre de 7 μm , regroupées en agglomérats.

3.4.3.2 Mise en évidence d'un point faible du système

Au cours de l'expérience 100, une partie des particules formées se dépose sur les parois et dans le fond, autour de l'orifice de sortie, mais une quantité non négligeable de solide est entraînée par le flux gazeux à l'extérieur. Il se dépose par la suite le long de la conduite branchée à la sortie de l'enceinte de séchage. Au fur et à mesure de l'expérience, le dépôt, à priori sec, change d'aspect, comme nous pouvons le constater sur la photo 3-7. À cet endroit, la vapeur d'eau a tendance à se condenser puisqu'elle se retrouve hors de l'enceinte chauffée. L'eau va se lier aux particules sèches et la poudre se retrouve humidifiée à nouveau, formant une sorte de croûte à l'intérieur de la conduite. Ces pertes de produits nuisent à l'efficacité du procédé. Il est donc important d'apporter de nouvelles modifications au système pour y remédier. Ces modifications seront détaillées dans le paragraphe 3.5.

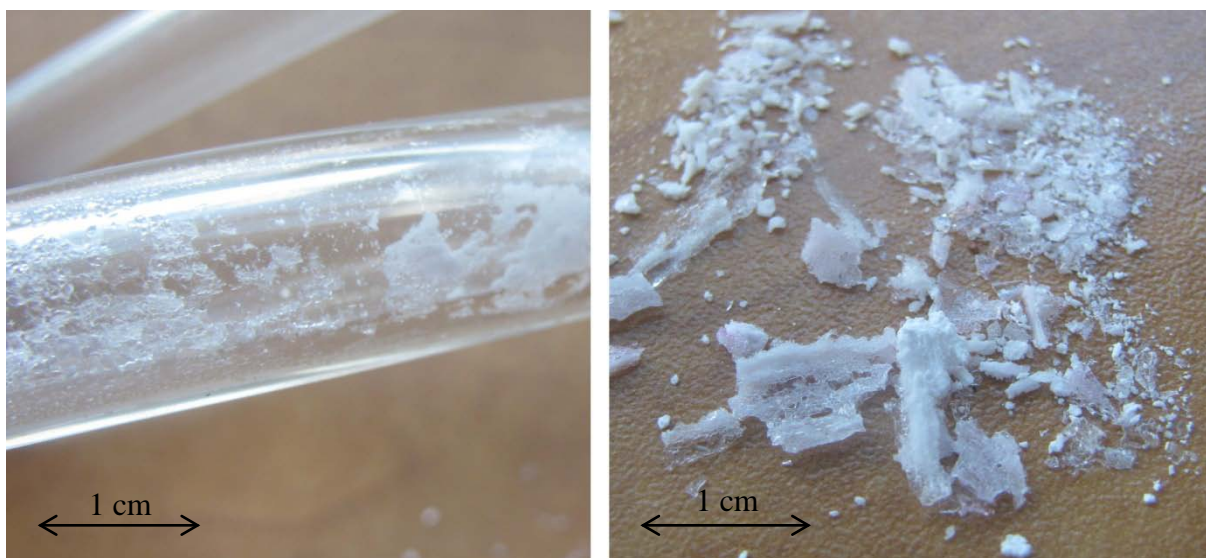


Photo 3-7 : Résultats de l'expérience 100 – Solide à la sortie

3.4.3.3 Influence de la température dans la chambre de micronisation

Dans le cas de l'expérience 101, le résultat obtenu est loin de celui recherché. Un dépôt translucide et dur s'est formé, comme l'illustre la photo 3-8.

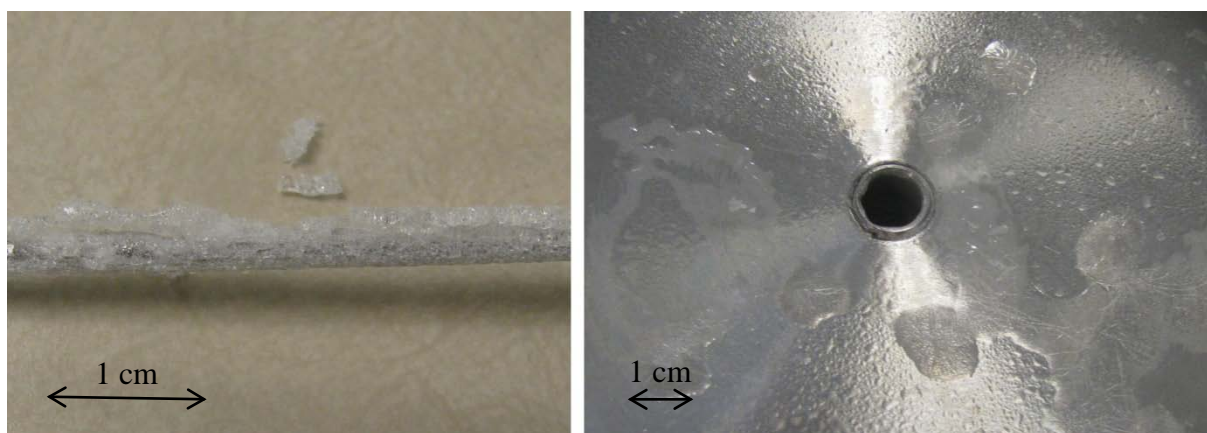


Photo 3-8 : Résultats de l'expérience 101

Le seul changement par rapport à l'expérience 100 est une température plus basse au sein de la chambre de micronisation, nous pouvons directement y relier le changement d'aspect. Il faut alors nous intéresser au diagramme d'équilibre des phases. À pression constante de 0,3 MPa et dans le cas idéal du système binaire $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, la température minimale pour être dans la zone entièrement vapeur est de 347K.

Bien que la température de consigne soit de 353K pour l'expérience 101, il s'agit de la température à la paroi, au milieu des deux éléments chauffants et ne représente donc pas la température régnant au sein même de l'enceinte. Une lecture de la température en haut et en bas de la chambre révèle un écart avec la valeur de consigne. L'écart de température (ΔT) est plus prononcé en haut, où le ΔT est proche de 13K, qu'en bas, où le ΔT est seulement de 3K environ. Ainsi, avec une température moyenne de 340K en haut de la chambre, il est normal de ne pas arriver à obtenir une poudre sèche.

Lorsque la température de consigne est fixée à 383K, une température moyenne de 365,7K en haut de la tour de séchage est relevée. Des expériences complémentaires pourraient être réalisées afin de déterminer jusqu'à quelle température minimale nous pourrions descendre tout en assurant une bonne qualité de séchage. Rappelons en effet que nous avons tout intérêt de travailler avec la température la plus basse possible, non seulement d'un point de vue énergétique, mais également à cause de la sensibilité thermique des molécules antioxydantes.

3.5 Seconde modification du montage expérimental : le flux de sortie de la chambre de micronisation

L'expérience 100 a mis en évidence un problème au niveau du système de récupération des particules solides. Jusqu'à présent, le solide et les vapeurs sortaient à co-courant, par une ouverture en bas de la chambre de micronisation, causant une dénaturation du produit final par les vapeurs d'eau condensées. Si ce phénomène se produit avec la maltodextrine, nous pouvons supposer qu'il n'en sera que plus prononcé avec les particules de bleuet puisqu'il s'agit d'un composé très hygroscopique. Nous pouvons donc attribuer une part de responsabilité à la configuration même de la sortie de l'enceinte et du fait de l'absence d'un cyclone pour séparer les particules du courant de vapeur d'eau.

Le problème ayant été identifié, des modifications sont apportées à la chambre de micronisation. Le mouvement des particules et des vapeurs n'est dorénavant plus à co-courant mais à contre-courant. Ainsi le gaz va pouvoir s'échapper par le haut, alors que les particules vont se déposer et s'accumuler dans le fond de la chambre de séchage. Cette configuration éviterait d'avoir à ajouter un cyclone à la sortie de la chambre.

Ainsi, nous fermons la sortie du bas en installant un bouchon et nous déposons une feuille de téflon dans le bas de l'enceinte. Le téflon a la particularité d'être hydrophobe et non-mouillant, ce qui permettra de récolter les particules formées sans qu'elles adhèrent à sa surface.

De plus, le haut de la chambre de micronisation est percé avec une ouverture de 0,95 cm. Ce diamètre de sortie a été pensé de telle sorte que la vitesse de sortie des gaz ne soit pas trop élevée afin d'éviter un entraînement excessif des particules fines formées suite à la micronisation. Dans les conditions habituelles d'opérations ($Q_{CO_2}=35$ g/min, $Q_{liq}=1,6$ mL/min), la vitesse de sortie est évaluée à environ 8,4 m/s. Le calcul est détaillé dans l'annexe 7.

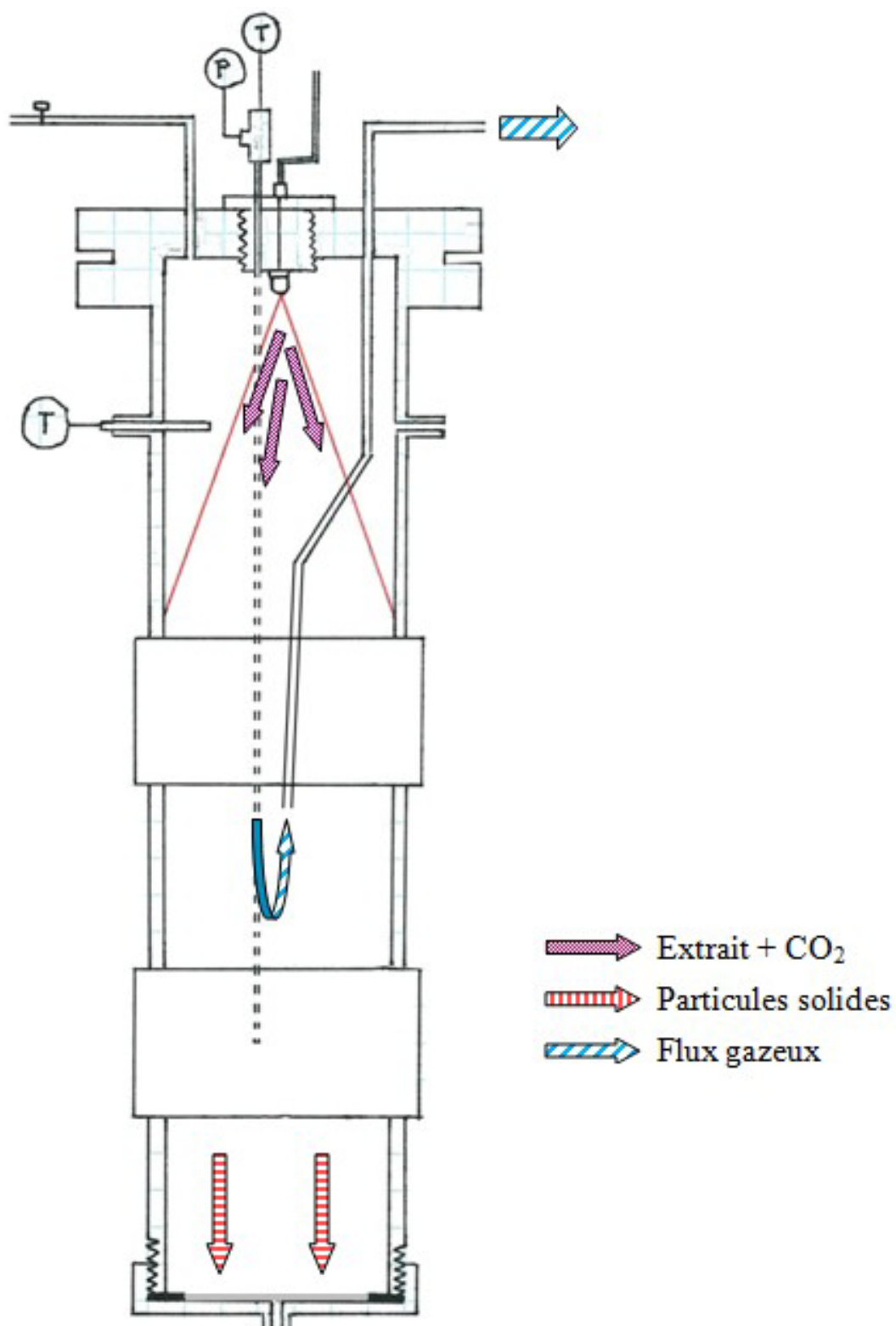


Figure 3-8 : Nouvelle configuration de la sortie de la chambre de micronisation

Avec la sortie des gaz à contre-courant, plusieurs configurations s'offrent à nous. Nous allons pouvoir les tester et déterminer si l'une d'entre elles est plus favorable. Nous pouvons :

- soit laisser sortir les vapeurs directement par l'orifice percé sur le couvercle ;
- soit plonger un tuyau en acier inoxydable vers le fond de l'enceinte de séchage, à environ 1/3 de la hauteur de la chambre et diamétralement au centre de celle-ci. Une férule en téflon permet de faire varier la profondeur du tuyau sans difficulté. Il existe une distance minimale à respecter entre le bas de la chambre et l'embout du tuyau puisque nous ne voulons pas créer un effet d'aspiration des particules qui se déposent sur le fond. De même, il existe une zone, proche de la buse, qui présente une forte charge particulaire et qui est donc aussi à éviter. La géométrie de la buse est à cône creux, d'où l'intérêt de se placer au centre.

La sortie est conduite à travers un tuyau souple et transparente vers un Erlenmeyer, plongeant dans de la glace et surmonté d'un tube en verre. Les vapeurs d'eau devraient s'y condenser.

3.6 Expériences dans la configuration finale

3.6.1 Essais avec la maltodextrine

3.6.1.1 Description des expériences

Deux solutions aqueuses de maltodextrine sont préparées avec une concentration massique respective de 10 % et 15 %. Ces solutions contiennent de plus 20 % v/v d'éthanol.

Les conditions opératoires sont celles validées par l'expérience 100, sauf dans le cas de l'expérience 103, lors de laquelle nous avons augmenté le débit de liquide à 4 mL/min. Le débit de CO₂ est réglé à 35 g/min, la température du mélangeur statique est de 388K et celle de la chambre de séchage est de 383K aux parois. Les expériences 102 et 103 sont faites avec le tuyau de sortie plongeant dans la chambre. Pour les expériences 103, 104 et 109, le flux de sortie se fait directement par le haut, à travers l'orifice sur le couvercle.

Tableau 3-3 : Récapitulatif des conditions opératoires des expériences avec la maltodextrine

N°	Δt [min]	Q_{liq} , consigne [g/min]	Q_{liq} , mesuré [mL/min]	% maltodextrine	Position de la sortie
102	30	2	1,67	10	via le tuyau plongeant
103	15	5	4,00	10	directement sur le couvercle
104	30	2	1,68	10	directement sur le couvercle
108	60	2	1,60	15	via le tuyau plongeant
109	55	2	1,63	15	directement sur le couvercle

3.6.1.2 Résultats

➤ Efficacité des systèmes de sortie

Les expériences 102 et 104 peuvent être comparées à l'expérience 100 puisque les conditions opératoires sont identiques, et en particulier le pourcentage de maltodextrine dans la solution initiale et la durée de micronisation sont égaux. Un dépôt plus abondant est observé avec la nouvelle configuration de la sortie. Il s'agit toujours d'une fine poudre sèche, qui a une légère tendance à s'agglomérer. Lorsqu'on augmente le pourcentage de solide initiale de la solution de maltodextrine, une plus grande quantité de poudre est récupérée. L'aspect des particules est similaire. La photo 3-9 suivante montre les résultats de l'expérience 102. On y voit la buse d'atomisation (a), le fond de la chambre (b), un segment du tuyau plongeant (c) et un segment de la conduite à la sortie de la chambre de micronisation dans laquelle on observe un dépôt de solide humidifié (d).

Cependant, le phénomène d'entraînement des particules à l'extérieur de l'enceinte de séchage est toujours présent, que ce soit avec le tuyau plongeant ou avec la sortie directement branchée en haut de la chambre de micronisation.

Une comparaison qualitative des résultats ne montre pas de différence considérable entre les deux configurations. C'est pourquoi, lors des expériences 108 et 109 nous avons fait un bilan de matière. Il en ressort que quelle que soit la solution retenue, les pertes en dehors de l'enceinte de micronisation restent majeures. Lors des expériences 108 et 109, le pourcentage de produit récupéré à la sortie est respectivement de 84,7% et de 90,0%. Pour régler ce problème, il faudrait donc installer un cyclone à la sortie, comme cela se fait habituellement sur les procédés de séchage par atomisation. Un cyclone permet en effet de séparer efficacement les fines particules du courant gazeux en mettant à profit la force centrifuge.

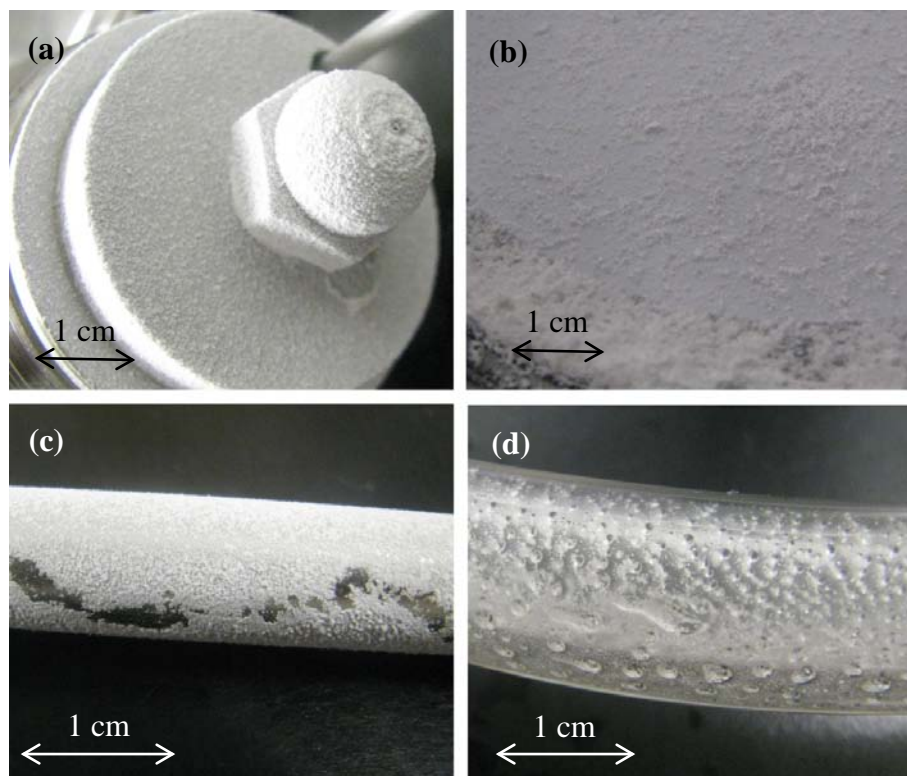


Photo 3-9 : Résultats de l'expérience 102

➤ **Influence du débit de liquide**

Revenons à l'expérience 103. Nous nous sommes éloignés des conditions habituelles de séchage en augmentant le débit de liquide. Or, lorsque nous modifions le débit de liquide, nous influençons sur la fraction massique occupée par l'eau dans le mélange binaire $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. En passant d'un débit de 1,6 g/min à 4 g/min, la fraction massique de CO_2 dans le mélange diminue à 0,897. Ainsi, en déplaçant le point d'opération sur le diagramme d'équilibre, une température minimale plus élevée est requise. Dans les conditions opératoires de l'expérience 103, cette température est de 361,6K. La température observée durant l'expérience est de 363,4K. Cette température semble trop limite pour produire un bon séchage. Le résultat semble partiel : nous collectons un peu de poudre mais un dépôt semblable à celui de l'expérience 101 est aussi présent. Cette expérience confirme, comme celle réalisée avec le thé vert, qu'un ratio élevé entre le gaz et le liquide favorise la micronisation.

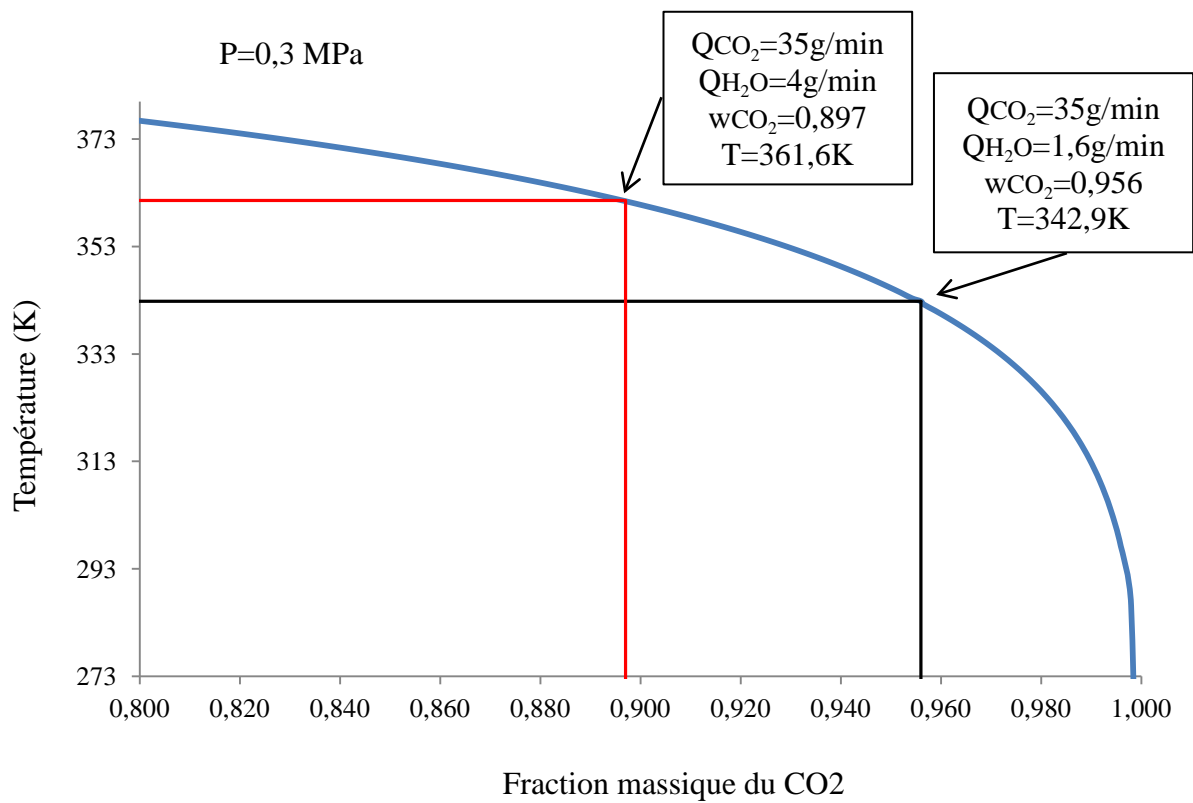


Figure 3-9 : Courbe d'équilibre liquide-vapeur du système binaire $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à $P=0,3 \text{ MPa}$

3.6.2 Essais avec de l'extrait de bleuet, additionné de maltodextrine

La température de transition vitreuse est le meilleur indicateur de l'état collant. Il est admis que la température dite du point d'adhésivité (« *sticky point temperature* ») se situe 10-20K au-dessus de la température de transition vitreuse [98]. C'est à cette température que la viscosité critique, d'environ 10^7 Pa.s, est atteinte et que les propriétés de surface changent. En comparaison, la viscosité de l'état amorphe est supérieure à 10^{12} Pa.s. Pour éviter de former des particules adhérentes, il est donc nécessaire de travailler à des températures inférieures à $T_g + 20K$.

Or la température de transition vitreuse des produits riches en sucre est très faible, ce qui nous conduit à des problèmes de séchage, comme nous avons pu le constater avec les extraits de bleuet. Heureusement, il existe plusieurs solutions pour améliorer le processus de séchage des produits collants, tels que les jus de fruits. Quelques une des possibilités sont [98] :

- *L'ajout d'un agent facilitant le séchage.* Il s'agit de la solution la plus fréquente. L'agent de séchage est un polymère de température de transition vitreuse élevée. Il va rehausser la température de transition vitreuse globale de la solution à sécher et permettre de travailler dans des conditions habituelles. La maltodextrine est généralement utilisée, puisqu'elle a l'avantage d'être neutre et peu dispendieuse.
- *L'ajustement des conditions de séchage en diminuant le taux d'humidité et la température au sein de la chambre de séchage.* Il s'agit du procédé BIRS qui travaille avec de l'air déshumidifié et une température de 333K. Il n'est cependant pas exploitable commercialement, puisque dans ces conditions douces, le séchage se fait plus lentement et requiert donc une chambre très haute.
- *L'introduction d'air froid en bas de la tour de séchage.* Refroidie, la surface des particules se durcit, évitant l'état collant et l'agglomération des particules. Mais seulement une quantité limitée d'air peut être introduite pour éviter une augmentation trop importante du taux d'humidité. En effet, la température de

transition vitreuse diminue significativement avec le taux d'humidité. Si nous modifions trop l'humidité, nous perdons les effets du refroidissement.

- *Le choix de la forme de la tour de séchage.* Une forme conique serait à privilégier. Bhandari et coll. ont obtenu de bons résultats avec une tour de type Leafflash [99].

Pour surmonter les problèmes de séchage, nous avons choisi d'ajouter de la maltodextrine (DE 20) à nos extraits.

3.6.2.1 Description des expériences

Pour les cinq expériences, les conditions opératoires sont identiques, à savoir :

- $T_{SMX} = 388K$
- $T_{chambre} = 383K$
- $Q_{CO2} = 35 \text{ g/min}$
- $Q_{liq, consigne} = 2 \text{ g/min}$

Seule la nature de l'extrait varie d'une expérience à l'autre, comme le détaille le tableau 3-5 ci-dessous. Notons que la valeur réelle du débit d'extrait varie quand même de façon significative d'une expérience à l'autre, alors que la valeur de consigne est la même pour toute.

Tableau 3-4 : Conditions opératoires des expériences avec les extraits de bleuet + maltodextrine

N°	Nature de l'extrait	Ratio soluté : malto	Δt [min]	$Q_{liq, \text{ mesuré}}$ [mL/min]
105	Tampon + 20% w/w malto + 20% v/v EtOH	1 : 5	30	1,12
106	Tampon + 12% w/w malto + 12% v/v EtOH	1 : 3	60	0,81
107	Enzymatique + 15% w/w malto + 20% v/v EtOH	2 : 3	41	2,10
110	Tampon concentré à 12,1% de solide + 3,8% w/w maltodextrine + 20% v/v EtOH	3 : 1	47	1,58
111	Tampon concentré à 12,1% de solide + 12,1% w/w maltodextrine + 20% v/v EtOH	1 : 1	68	1,24

Lors des deux derniers essais, nous avons opéré avec un extrait tampon plus concentré, en le concentrant davantage sur un évaporateur rotatif, lors d'une étape préliminaire à la micronisation. Nous avons ainsi obtenu un extrait à 12,1% de solides dissouts. Dans l'objectif de minimiser la quantité de maltodextrine à ajouter nous avons choisi un ratio (solides dissouts : maltodextrine) de 3 : 1. Le résultat de cette expérience 110 n'étant pas satisfaisant, nous avons augmenté le ratio à 1 : 1 lors de l'expérience 111.

3.6.2.2 Résultats des expériences 105 à 107

➤ Ajout de maltodextrine

L'ajout de maltodextrine a joué un rôle favorable lors de la micronisation des extraits tamponnés et enzymatique. Pour la première fois, des particules solides ont pu être obtenues à partir d'un extrait de bleuets par un procédé *PGSS-drying*. Néanmoins les expériences 110 et 111 ont échouées.

L'entraînement des particules le long du dispositif de sortie est plus marqué que dans le cas de la maltodextrine seule. Les particules se déposent jusqu'à un point plus avancé dans le

circuit. Il se peut que nous obtenions des particules plus fines, et donc plus facile à entraîner avec les flux gazeux.

Lors de l'expérience 106, un gradient de coloration de la poudre est obtenu le long du thermocouple plongeant dans la chambre de micronisation. Tout en bas, le dépôt est blanchâtre et il prend une teinte rose-violacé en montant vers la buse d'atomisation. Cette observation peut être reliée au gradient de température le long de la chambre (plus froid en bas) et de taux d'humidité. Nous n'observons pas ce phénomène lors de l'expérience 105. Cela confirme, au vue de la théorie des températures de transition vitreuse, qu'une teneur plus importante en maltodextrine favorise la stabilité de la poudre.

➤ Comparaison des résultats

Le premier point de comparaison peut être la morphologie des particules. L'extrait chimique donne une poudre plus fine comparativement à l'extrait enzymatique. Les poudres obtenues lors des expériences 105 et 106 sont plus fluides et ont un caractère électrostatique. Au microscope optique nous observons une agglomération de très petites particules. La poudre obtenue lors de l'expérience 107 est plus grossière et présente une morphologie différente lors de l'analyse au microscope. On observe des fragments de solides, sans unité de forme, mais avec toujours la même caractéristique : la présence de bulle de gaz emprisonnée.

Le second point de comparaison est la couleur. Plus nous diminuons la proportion de maltodextrine par rapport au soluté, plus la poudre prend une coloration violacée (cf. photo 3-10).



Photo 3-10 : Évolution de la coloration en fonction de la teneur en maltodextrine

3.6.2.3 Résultats des expériences 110 et 111

Des résultats similaires ont été obtenus. Les parois internes de la chambre de micronisation sont recouvertes par un dépôt collant qui devient sec en le laissant refroidir. Nous prélevons une certaine quantité de ce dépôt, à froid, pour l'analyser au microscope. Nous constatons qu'il s'agit en fait d'agglomérats de particules plus ou moins sphériques. La taille des sphères est proche de la centaine de microns.

L'augmentation de la concentration de l'extrait expose donc encore une fois les limites de notre système en termes de capacité d'évaporation. En effet, les solides n'ont pas le temps de sécher complètement avant de se déposer sur les surfaces de la chambre de micronisation.

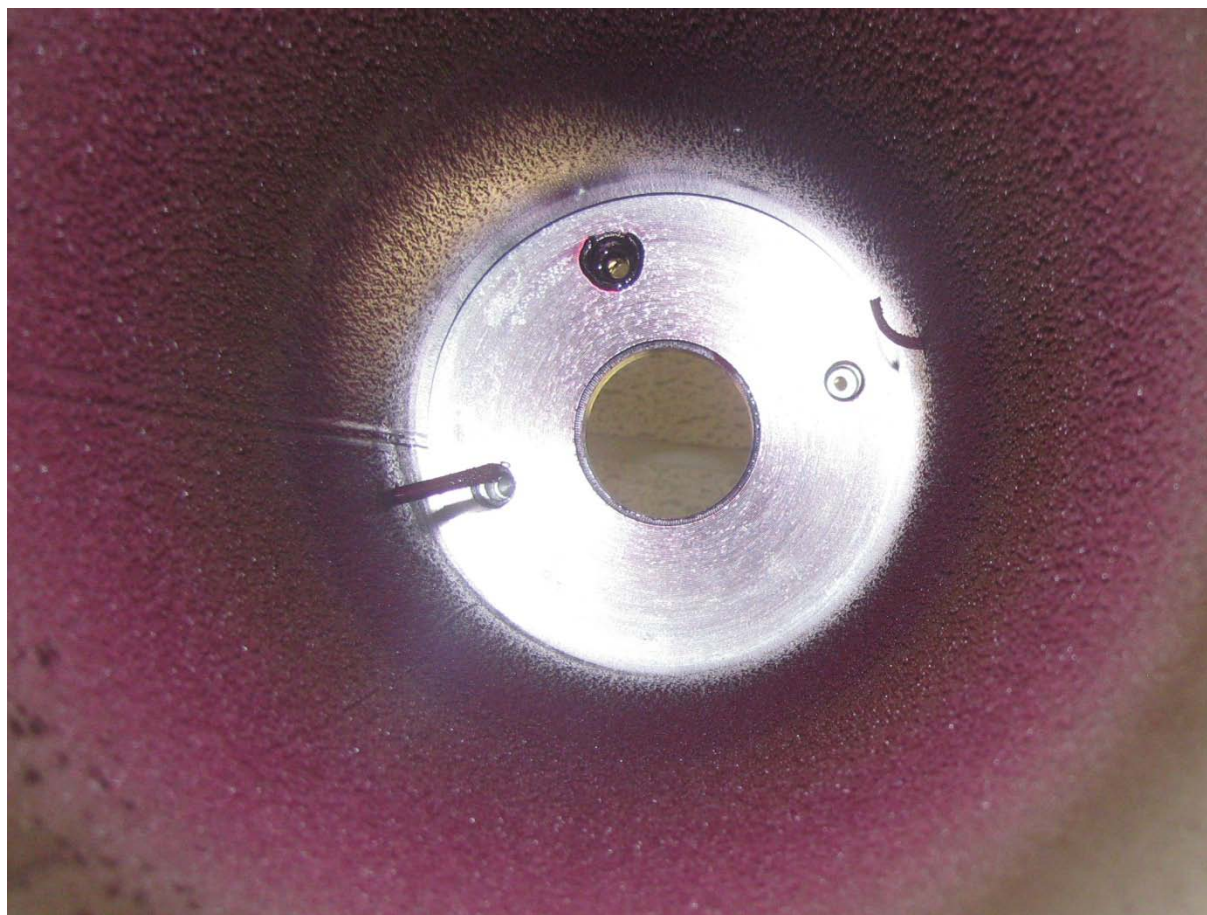


Photo 3-11 : Résultat de l'expérience 111 – Vue interne sur le haut de la chambre

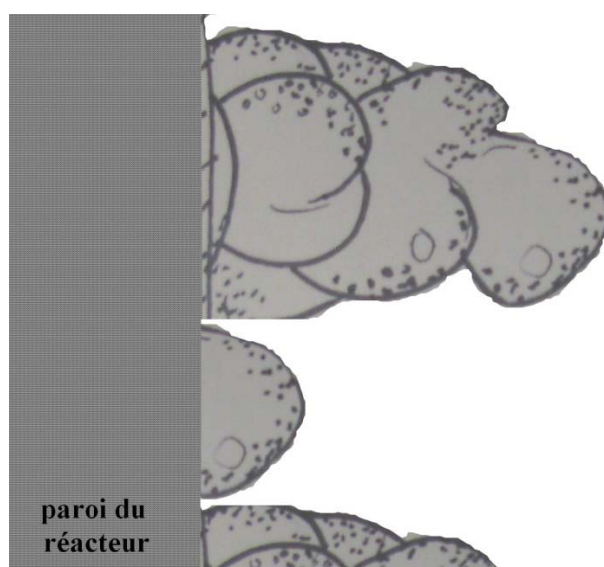


Figure 3-10 : Schéma d'observation au microscope du dépôt solide de l'expérience 111

Ces particules semblent renfermer des bulles de gaz. Ils nous rappellent des particules récoltées en très faible quantité lors des expériences 50, 54 ou encore 56 (expériences dont les ratios RGL respectifs sont de 25, 32,1 et 28,6 avec une température dans le mélangeur statique de 388K et une température de séchage de 343K). Une des hypothèses consisterait à dire qu'il s'agit là des gouttes primaires issues de l'atomisation pneumatique. Il semblerait qu'elles n'ont pas pu éclater en gouttelettes secondaires, peut-être à cause de leur viscosité trop élevée.

3.6.2.4 Discussion à propos de la nature de l'extrait à utiliser

➤ Extrait enzymatique versus extrait chimique

Étant donné que les deux types d'extrait peuvent être micronisés, à choisir, il serait préférable d'utiliser l'extrait enzymatique pour les raisons suivantes :

- Le temps de préparation est à peu près deux fois plus court et nécessite moins d'étapes: l'extrait enzymatique se prépare en environ trois heures (traitement enzymatique (2h), stérilisation, centrifugation, filtration), alors que celui de l'extrait chimique est d'environ six heures (extraction (4h), centrifugation, filtration, concentration)
- L'extrait enzymatique ne contient pas de produit chimique, il pourrait être directement propre à la consommation. Alors que l'extrait chimique contient de l'acide tartrique, du bisulfite de sodium et de la soude, dont il faudrait éliminer les traces lors d'une étape supplémentaire.
- Certains phénomènes, comme la gélification de la solution à l'ajout d'éthanol, n'a été observé que pour l'extrait chimique.
- L'extrait chimique est un système plus complexe dont le comportement et les interactions avec d'autres composés sont plus difficiles à appréhender. Nous détaillons cette remarque dans le paragraphe qui suit.

- L'extrait chimique ne peut être caractérisé, en termes de concentration des molécules d'intérêt, par les méthodes analytiques que nous avons présentées. Il faut se tourner vers des analyses chromatographiques.

➤ **Observations liés à l'extrait chimique**

Précipitation de l'acide tartrique

Lorsque nous avons préparé l'extrait de fruit avec la solution tampon, nous avons observé la formation d'un précipité à froid. Ce précipité sous forme d'aiguillons a été identifié par une analyse chromatographique comme étant de l'acide tartrique.

Pour mener les expériences 105 et 106, nous avons éliminé le précipité par filtration sur Büchner. Une analyse quantitative indique que nous avons ainsi éliminé 87% de l'acide tartrique présent dans l'extrait. Du point de vue du procédé de micronisation, l'élimination de l'acide tartrique peut se révéler avantageux puisqu'il a été prouvé que la présence d'acide, et notamment d'acide tartrique, contribuerait au caractère collant des produits [97].

L'influence exacte de la réduction de la teneur en acide tartrique n'a cependant pas été clairement identifiée, puisque nous avons simultanément modifié un autre paramètre du procédé : nous avons augmenté la teneur en maltodextrine dans la solution à microniser, ce qui contribue également à faciliter le séchage.

Gélification de l'extrait

Lorsqu'on ajoute de l'éthanol à l'extrait chimique, il se forme un agglomérat gélatineux. Cette gélification a un effet indésirable, nuisant au bon fonctionnement de la pompe. Cela a déjà été observé au cours des expériences intermédiaires : un dépôt visqueux se formait au niveau du

fritté de la pompe d'extrait. En concentrant l'extrait à 12.1% solide pour les expériences 110 et 111, ce phénomène a été d'autant plus amplifié. Nous avons pu en séparer une partie par centrifugation. Le gel qu'on vient de séparer se dissout lorsqu'on y ajoute de l'eau. Il existerait donc une concentration seuil en éthanol, au-delà de laquelle le phénomène se produit.

➤ *Optimisation de la quantité de maltodextrine*

Il est souhaitable de minimiser la quantité de maltodextrine ajoutée lors de la micronisation des extraits de fruits, puisqu'il altère les valeurs nutritives et l'aspect du produit final.

Une relation directe entre la masse moléculaire et la température de transition vitreuse a déjà été prouvée, Busin et co5211. [100] ont même trouvé une corrélation linéaire pour la maltodextrine. Le lien se fait avec l'indice DE (« dextrose equivalent ») de la maltodextrine. Il traduit le degré d'hydrolyse de l'amidon en sucre simple, donc plus DE est élevé, plus la masse molaire est faible et, par conséquent, plus la température de transition vitreuse sera faible. Elle se calcule (en K) par :

(46)

Si nous voulons minimiser la quantité de maltodextrine à ajouter, nous avons tout intérêt à utiliser de la maltodextrine à faible DE (comme par exemple la maltodextrine DE 6), pour qu'il ait un plus grand impact sur la Tg du mélange. En effet, la température d'un mélange de composés se calcule par l'équation de Couchmann and Karasz :

(47)

Avec :

- $T_{g,m}$: la température de transition vitreuse du mélange de n composés
- w_i : fraction massique du composé i
- $\Delta C_{p,i}$: l'écart de la capacité calorifique du composé entre l'état caoutchouteux et vitreux
- $T_{g,i}$: la température de transition vitreuse du composé i pur

De plus, une approche semi-empirique a été développée par Bhandari et coll. [101] pour optimiser la quantité de maltodextrine à ajouter lors d'un procédé de séchage à une solution riche en sucre. La quantité requise dépend principalement de trois facteurs : la composition du produit, la température de séchage, les propriétés du facilitateur de séchage. Le modèle proposé pour optimiser la teneur en maltodextrine est :

(48)

Avec :

- a_i : l'indice de séchage associé au composé i
- W_i : la fraction massique du composé i dans le mélange (sur une base sèche)
- Y : l'indice global de séchage

Lorsque $Y < 1$, le séchage est considéré difficile. $Y = 1$ est la valeur limite pour considérer que le séchage est réussi. Avec $Y > 1$, le séchage est exécuté avec succès.

L'indice a_i est déterminé expérimentalement, pour une température de séchage donnée. Pour la maltodextrine, la valeur de 1,6 a été arbitrairement attribuée. Pour déterminer celle des autres composés, plusieurs expériences de séchage sont réalisées à des teneurs en composés i et en maltodextrine différentes. Lorsqu'un recouvrement de 50% est obtenu, on considère que $Y = 1$. Connaissant alors w_i , w_{malto} et a_{malto} , on en déduit a_i .

À titre d'exemple, pour une température d'alimentation de 423K et une température de sortie de 338K, Bhandari et coll. [101] ont déterminé l'indice global de séchage par la corrélation suivante:

(49)

D'après une étude quantitative de la composition chimique du bleuet sauvage [102], le bleuet contient, sur une base sèche, une proportion de 34,6% de glucose, 34,6% de fructose et 16,4% d'acides, que nous assimilons à de l'acide citrique. Dans les conditions utilisées pour la détermination de l'équation (46) (température d'entrée de 423K et température de sortie de 338K), il faudrait un pourcentage minimum de maltodextrine (DE 6) de 49,8% (pourcentage exprimé sur une base sèche). La poudre finale contiendrait notre composé d'intérêt et de la maltodextrine, dans un rapport de 1 : 1.

Il faudrait déterminer la quantité nécessaire de maltodextrine pour des températures de séchage plus faible, puisque notre procédé opère à des températures inférieures à 383K. En diminuant la température de séchage, nous nous attendons à diminuer la teneur en maltodextrine. La maltodextrine altère entre autres la couleur du produit, le rendant plus pâle, il est donc important de diminuer au maximum sa teneur. La photo 3-12 permet de comparer la couleur de la poudre obtenue avec un ratio soluté : maltodextrine de 2 : 3 (expérience 107) et la couleur de l'extrait enzymatique lyophilisé, vers laquelle il faudrait tendre.



Photo 3-12: Comparaison de couleur entre l'extrait lyophilisé (gauche) et la poudre obtenue par micronisation de l'extrait enzymatique avec un rapport (soluté : maltodextrine) de 2: 3 (droite)

CONCLUSION

Ce projet avait pour objectif général de mettre en place un procédé de séchage par atomisation mettant en jeu le CO₂ supercritique dans le but ultime de produire une poudre à partir d'un extrait de bleuet.

Pour y parvenir, nous avons dû, en premier lieu, reconsidérer la configuration du procédé *PGSS-drying* initialement en place. Il était en effet nécessaire d'augmenter le temps de séjour des gouttelettes liquides en mode séchage. En introduisant une chambre de micronisation de plus grand volume, nous atteignons des temps de résidence de vingt à trente secondes. Nous obtenons avec cette durée un séchage satisfaisant. De plus, nous passons d'un mode co-courant à un mode contre-courant en ce qui concerne l'écoulement des particules solides et du flux gazeux. Cela évite aux particules, très hygroscopiques, de s'humidifier et de s'agglomérer de nouveau, en leur donnant la possibilité de se désengager du courant gazeux.

Suite aux modifications de la configuration du système de micronisation, nous avons dû cibler des conditions opératoires adéquates. Nous avons déterminé qu'un ratio FSC/extrait compris entre 20 et 30, avec un débit de CO₂ supérieur à 35 g/min donnait de bons résultats. La température du mélangeur statique a été fixée à 388K et la température dans la chambre de micronisation inférieure ne devrait pas excéder 383K pour maintenir les qualités nutritionnelles du produit.

En parallèle, il a fallu juger de la pertinence de la méthode d'extraction (enzymatique ou chimique) et ajuster la composition de l'extrait de fruit. L'extrait chimique n'offrant pas d'avantage majeur, nous optons pour l'extrait enzymatique qui nécessite moins d'étapes de préparation et nécessite moins de traitement avant sa consommation. La composition de l'extrait est ajustée par l'ajout de deux composés : l'éthanol et la maltodextrine. Leurs teneurs respectives deviennent des paramètres du procédé. Comme le dioxyde de carbone n'a qu'une faible affinité

avec l'extrait de fruit aqueux, l'ajout d'un co-solvant favorise la solubilité du CO₂ dans l'extrait. Nous avons travaillé avec une teneur de 20% v/v en éthanol. De plus, au cours des essais, nous avons identifié une problématique liée à la présence non négligeable de sucres simples et d'acides organiques dans l'extrait de fruit. Leur teneur empêche en effet la formation de particules solides sèches. Il s'agit d'une problématique bien connue de l'industrie agroalimentaire qui a, alors, recours à un agent facilitant le séchage : nous introduisons la maltodextrine. Avec l'extrait enzymatique, un ratio de 2 : 3 entre la teneur en solides dissous et la quantité de maltodextrine donne des résultats satisfaisants.

Les résultats obtenus à la suite de ce travail sont prometteurs pour considérer le procédé de micronisation supercritique en mode *PGSS-drying* comme une alternative aux méthodes traditionnelles de séchage dans le cas des produits thermosensibles. Cependant, les travaux de recherche doivent se poursuivre. La prochaine étape serait notamment une étape d'optimisation, tant au niveau de la conception que des paramètres de fonctionnement du procédé.

En effet, de nombreuses améliorations peuvent être apportées au dispositif expérimental :

- Un cyclone à la sortie de l'enceinte de séchage éviterait les pertes de matières et faciliterait la récupération de la poudre finale.
- Un système de recirculation du dioxyde de carbone éviterait le rejet à l'atmosphère et limiterait les coûts d'opération, puisqu'une grande quantité de CO₂ est nécessaire à son fonctionnement.
- Une caractérisation du mélange à la sortie du mélangeur statique nous assurerait de trouver les conditions optimales à son fonctionnement (influencé par le nombre d'éléments, les débits et T_{SMX}). En autres, il faudrait déterminer la tension superficielle σ de l'extrait de fruit.

De même, nous aurons à minimiser la quantité de maltodextrine et d'éthanol. Ces deux composés semblent indispensables pour une micronisation effective, mais il n'en demeure pas moins que ce sont des composés qui réduisent la pureté du produit final. Toujours dans l'optique

de préserver une grande qualité du produit fini, nous devons minimiser la température au sein de la tour de séchage.

Notre projet visait également à mettre en place des méthodes d'analyses pour quantifier les polyphénols (anthocyanes et proanthocyanes) et évaluer l'efficacité du procédé de micronisation. Nous nous en sommes servis seulement pour caractériser notre matière première. De nouvelles analyses doivent également être mises en œuvre pour juger l'efficacité du procédé. Nous aurons à quantifier la capacité antioxydante (ORAC), à déterminer la granulométrie du produit final ou encore à évaluer la quantité résiduelle d'éthanol.

À plus long terme, nous pourrions envisager de passer à une échelle pilote, voire industrielle, pour augmenter notre capacité de production, évaluée à environ 30 g/h avec le dispositif actuel. De plus ce travail de recherche a été axé sur l'extrait de bleuets, mais le procédé *PGSS-drying* pourrait s'étendre à d'autres extraits de petits fruits (airelles, canneberges, açaï...).

ANNEXES

Annexe 1 – Teneurs en proanthocyanes et en anthocyanes dans les bleuets sauvages

Teneur en proanthocyanes [mg éq/100g FF]	Références
331,9	[103]
299,9	[104]

Teneur en anthocyanes [mg éq cyn-3-glu/100g FF]	ORAC [μmol éq Trolox/100g FF]	Références
170	4450	[105]
258,4 122,5 204,0 178,5 166,1 184,3	-	[106]
113	3050	[107]
280	8780	[108]
284,4 327,6 306,0 345,6	-	[109]
-	6340	[110]
95,4 103,6 91,1 179,6 175,0	2590 2780 2880 3740 4590	[94]
191,4	4340	moyenne
60,5	1360	écart type

Annexe 2 – Répartition des proanthocyanes et des anthocyanes suivant leur type

Références	Pourcentage par rapport à la totalité des anthocyanes (%)					
	P1	P2	P3	P4-P6	P7-P10	>P10
[103]	1,0	2,7	2,0	7,7	8,3	78,2
[104]	0,9	2,3	1,9	8,3	10,1	76,5
moyenne	1,0	2,5	2,0	8,0	9,2	77,3

Références	Pourcentage par rapport à la totalité des anthocyanes (%)				
	cyanidine	delphinidine	maldivine	péonidine	pétunidine
[105]	12,2	22,1	40,5	4,7	20,5
[106]	11,4	27,4	43,4	3,5	14,3
	16,7	26,2	32,4	10,8	13,9
	18,3	24,3	32,6	8,1	16,7
	16,6	27,1	34,8	6,8	14,8
	12,4	25,4	40,4	4,2	17,6
	11,5	25,7	41,3	4,1	17,4
	11,3	25,5	40,9	5,1	17,1
	19,2	29,5	26,9	8,3	16,2
	14,5	21,8	38,5	10,6	14,6
[107]	17	39	24	4	16
moyenne	14,4	25,5	37,2	6,6	16,3
écart type	2,6	2,9	5,3	2,3	1,4

Annexe 3 - Lignes de code pour la macro de calcul du coefficient binaire d'interaction kij

```
Sub calcul_kij()
```

```
' CO2 : molécule 1
```

```
' H2O : molécule 2
```

```
' N2 : molécule 3
```

```
tmin = Sheets("kij").Cells(2, 2)
```

```
tmax = Sheets("kij").Cells(3, 2)
```

```
dt = Sheets("kij").Cells(4, 2)
```

```
Range("A5:Z10000").Select
```

```
Selection.ClearContents
```

```
Range("A5").Select
```

```
tc1 = 304.3 'K
```

```
pc1 = 73.8 'bar
```

```
omega1 = 0.225
```

```
tc2 = 647.3 'K
```

```
pc2 = 220.48 'bar
```

```
omega2 = 0.3442
```

```
tc3 = 126.2 'K
```

```
pc3 = 33.999 'bar
```

```
omega3 = 0.037
```

```
' pc en SI
```

```
pc1 = pc1 * 1000000#
```

```
pc2 = pc2 * 1000000#
```

```
pc3 = pc3 * 1000000#
```

```
' Constante des GP
```

```
rgas = 8.314472
```

```
' nombre de groupes définis dans la méthode :
```

```
ng = 16
```

```
' lecture des Akl et des Bkl
```

```
ReDim akl(ng, ng)
```

```
ReDim bkl(ng, ng)
```

```
For i = 1 To ng
```

```
    For j = 1 To ng
```

```
        akl(i, j) = 0
```

```
        bkl(i, j) = 0
```

```
    Next j
```

```
Next i
```

```
Sheets("akl").Select
```

```
For i = 1 To ng
```

```
    For j = 1 To ng
```

```
        If j <= i Then
```

```
            akl(i, j) = Cells(i, j)
```

```
        End If
```

```
    Next j
```

```
Next i
```

```
For i = 1 To ng
```

```
    For j = 1 To ng
```

```
        If j < i Then
```

```

        akl(j, i) = akl(i, j)
    End If
Next j
Next i

Sheets("bkl").Select
For i = 1 To ng
    For j = 1 To ng
        If j <= i Then
            bkl(i, j) = Cells(i, j)
        End If
    Next j
Next i

For i = 1 To ng
    For j = 1 To ng
        If j < i Then
            bkl(j, i) = bkl(i, j)
        End If
    Next j
Next i

' on remet akl et bkl en SI
coeff = 1000000#
For i = 1 To ng
    For j = 1 To ng
        akl(i, j) = akl(i, j) * coeff
        bkl(i, j) = bkl(i, j) * coeff
    Next j
Next i

```


' température en K
 Sheets("kij").Select

t = tmin

Cells(5, 1) = "T/K"

Cells(5, 2) = "k12"

Cells(5, 3) = "k13"

Cells(5, 4) = "k23"

Cells(5, 5) = "T/°C"

rp = 6

While (t < tmax)

' calcul du terme issu de la double somme :

ds12 = akl(16, 12) * (298.15 / t) ^ (bkl(16, 12) / akl(16, 12) - 1)

ds13 = akl(13, 12) * (298.15 / t) ^ (bkl(13, 12) / akl(13, 12) - 1)

ds23 = akl(16, 13) * (298.15 / t) ^ (bkl(16, 13) / akl(16, 13) - 1)

' calcul de a1, a2, a3

m1 = 0.37464 + 1.54226 * omega1 - 0.26992 * omega1 ^ 2

m2 = 0.37464 + 1.54226 * omega2 - 0.26992 * omega2 ^ 2

m3 = 0.37464 + 1.54226 * omega3 - 0.26992 * omega3 ^ 2

a1 = 0.457235529 * rgas ^ 2 * tc1 ^ 2 / pc1 * (1# + m1 * (1 - Sqr(t / tc1))) ^ 2

a2 = 0.457235529 * rgas ^ 2 * tc2 ^ 2 / pc2 * (1# + m2 * (1 - Sqr(t / tc2))) ^ 2

a3 = 0.457235529 * rgas ^ 2 * tc3 ^ 2 / pc3 * (1# + m3 * (1 - Sqr(t / tc3))) ^ 2

' calcul de b1, b2, b3

b1 = 0.0777960739 * rgas * tc1 / pc1

b2 = 0.0777960739 * rgas * tc2 / pc2

b3 = 0.0777960739 * rgas * tc3 / pc3

$$k12 = (ds12 - (\text{Sqr}(a1) / b1 - \text{Sqr}(a2) / b2) ^ 2) / (2 * \text{Sqr}(a1 * a2) / (b1 * b2))$$

$$k13 = (ds13 - (\text{Sqr}(a1) / b1 - \text{Sqr}(a3) / b3) ^ 2) / (2 * \text{Sqr}(a1 * a3) / (b1 * b3))$$

$$k23 = (ds23 - (\text{Sqr}(a2) / b2 - \text{Sqr}(a3) / b3) ^ 2) / (2 * \text{Sqr}(a2 * a3) / (b2 * b3))$$

Sheets("kij").Select

Cells(rp, 1) = t

Cells(rp, 2) = k12

Cells(rp, 3) = k13

Cells(rp, 4) = k23

Cells(rp, 5) = t - 273.15

rp = rp + 1

t = t + dt

Wend

End Sub

Annexe 4 - Calcul du nombre de Reynolds et du temps de résidence dans le mélangeur statique

Le nombre de Reynolds

Pour calculer le nombre de Reynolds et ainsi déterminer le régime d'écoulement au sein du mélangeur statique, nous appliquons la corrélation suivante :

$$\text{---} \quad (50)$$

Avec :

- U : la vitesse débitante [m/s]
- D : le diamètre de la conduite [m]
- ρ : la masse volumique du mélange CO₂-extrait liquide [kg/m³]
- μ : la viscosité dynamique du mélange CO₂-extrait liquide [Pa.s]

Pour pouvoir appliquer la corrélation (50), nous avons besoin de calculer au préalable la vitesse débitante et les propriétés physiques du mélange CO₂-extrait liquide.

Calcul de la vitesse U

La vitesse débitante est calculée à partir du débit volumique total, comme l'illustre l'équation qui suit :

$$\text{---} \quad (51)$$

Le débit volumique total correspond à la somme du débit volumique du dioxyde de carbone et de celui de l'extrait liquide. Or nous ne connaissons que le débit massique du dioxyde de carbone. Il faut donc faire la conversion en utilisant la masse volumique du CO₂, pris dans les conditions de pression et de température atteints dans le mélangeur statique en fonctionnement. Ainsi :

$$\text{---} \quad (52)$$

Sachant que :

(53)

Avec :

- P : la pression régnant dans le SMX [Pa]
- M_{w,CO_2} : la masse molaire du CO_2 [kg/mol], égale à 44 g/mol
- R : la constante des gaz parfaits [J/mol.K], égale à 8,314472 J/mol.K
- T : la température dans le SMX [K]

Calcul de la masse volumique du mélange

Il suffit de connaître la composition du mélange et la masse volumique de chacun des deux composés et d'appliquer l'équation suivante :

(54)

Pour le CO_2 , nous utilisons l'équation (50) détaillé précédemment. La masse volumique de l'extrait liquide est déterminée expérimentalement à l'aide d'un tube de Pintot par exemple. La fraction massique de chaque composé peut être déduite à partir des débits massiques. En effet :

(55)

Calcul de la viscosité du mélange

La viscosité du mélange s'exprime par [83]:

(56)

Comme pour la masse volumique du mélange, il faut connaître la composition et la viscosité de chaque composé. La viscosité dynamique du CO_2 est une grandeur tabulée en fonction de la

température. Pour l'extrait liquide, nous la déterminons de façon expérimentale avec un viscosimètre permettant de travailler à différente température.

Exemple de calcul du nombre de Reynolds

Les conditions opératoires sont :

$$Q_{m,CO_2} = 45 \text{ g/min}$$

$$Q_{v,extrait} = 3 \text{ mL/min}$$

$$P_{SMX} = 10 \text{ MPa}$$

$$T_{SMX} = 80^\circ\text{C}$$

$$\% \text{ solide dans l'extrait} = 12\%$$

Les constantes que nous avons mesurées ou que nous avons trouvées dans la littérature :

$$\rho_{extrait} = 1042,8 \text{ kg/m}^3$$

$$M_{w,CO_2} = 44 \text{ g/mol}$$

$$M_{w,H_2O} = 18 \text{ g/mol}$$

$$M_{w,saccharose} = 342,3 \text{ g/mol}$$

$$\mu_{CO_2} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s}$$

$$\mu_{extrait} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$$

$$D_{conduite} = 0,0064 \text{ m}$$

$$L_{eff} = 0,10 \text{ m}$$

Effectuons les calculs préliminaires :

La viscosité du mélange est :

La densité du mélange est :

La vitesse débitante est :

Ainsi le nombre de Reynolds vaut :

Temps de résidence dans le mélangeur

Le temps de résidence est estimé à partir du débit volumique et du volume du mélangeur statique :

Si on reprend l'exemple développé précédemment, on a :

Annexe 5 - Récapitulatif des conditions opératoires des premières expériences avec le bleuet

N° exp	Extrait	Q _{CO2} [g/min]	Q _{liq,cons.} [g/min]	Q _{liq, mesuré} [mL/min]	Ratio CO ₂ /ext.	T _{SMX} [°C]	T _{réact.} [°C]	T _{N2} [°C]	T _{HE2} [°C]	Δt [min]
1	enzymatique	35	2	1,6	21,9	40	45	-	40	28
2		35	2	1,6	21,9	40	40	-	40	-
3		35	2	1,6	21,9	120	60	-	100	20
4		20	2	1,6	12,5	120	60	-	60	20
5		20	2	1,6	12,5	120	60	-	60	30
6		10	2	1,6	6,3	120	65	-	60	12
14		45	5	4,4	10,2	125	65	65	40	16
15		45	5	4,4	10,2	125	65	65	40	20
16		18	2	1,6	11,3	110	80	80	80	30
19	concentré	30	3	2,07	14,5	110	70	80	100	15
21	+ 2,5% malto	45	5	1,7	26,5	115	70	80	60	31
22	enzymatique	45	5	3,6	12,5	115	70	80	60	31
23		35	5	4,2	8,4	115	70	80	60	7
24		25	10	8,15	3,1	115	70	80	50	~6
25	+ 25% EtOH	35	5	1,2	29,2	115	70	80	50	35
26	enzym.	35	7	6	5,8	115	70	80	50	5
29	recomp. 5%	35	10	6,6	5,3	115	70	80	50	27
30	recomp. 8,5%	35	7,5	5,4	6,5	105,5	70	80	50	23
31	recomp. 12%	35	5	3,9	9,0	90	70	80	50	26
32	recomp. 5%	35	10	9,6	3,6	90	70	80	50	25
33		35	5	3,5	10,0	115	70	80	50	26
34	recomp. 12%	35	10	4,0	8,8	115	70	80	50	24
35		35	10	3,65	9,6	115	70	80	50	27,5
36		35	5	3,8	9,2	90	70	80	50	27
37	recomp. 5%	35	5	3,9	9,0	115	70	80	50	27
38	recomp. 12%	36	1	0,6	57,5	90	70	80	60	60
39		40	2	1,3	30,8	115	70	80	70	28
40		40	4	3	13,3	115	70	-	70	28
41		45	1	0,6	75,0	115	70	80	70	86

Annexe 6 - Récapitulatif des conditions opératoires des expériences avec les extraits de bleuet dans la chambre de micronisation de plus grand volume

N°exp	Nature extrait	Q _{CO2} [g/min]	Q _{consigne} [g/min]	Q _{mesuré} [mL/min]	Ratio CO ₂ /extrait	T _{SMX} [°C]	T _{chambre} [°C]	T _{N2} [°C]	Δt [min]
Thermocouple de régulation de T _{chambre} sur l'un des éléments chauffants									
50	tampon	35	5	1,4	25,0	115	70	70	30
51	enzymatique	40	5	1,4	28,6	115	70	70	30
52	tampon	45	5	1,4	32,1	115	70	70	31
54		40	5	1,4	28,6	115	70	70	29
56		35	5	1,4	25,0	115	70	70	35
58		35	5	1,4	25,0	115	80	80	35
59		45	5	1,4	32,1	115	70	70	40
60		35	5	1,4	25,0	95	70	70	33
61		35	5	1,83	19,1	85	70	70	36
62		30	5	1,3	23,1	115	70	70	30
63		35	5	1,1	31,8	115	70	70	31
64		35	5	3,47	10,1	115	70	70	35
65		40	5	2,2	18,2	115	70	70	30
66		35	5	3,7	9,5	115	70	70	30
67		45	5	4	11,3	115	70	70	30
68		45	3	1,57	28,7	115	70	70	30
69		45	3	2,64	17,0	115	90	90	11
Changement de pompe pour l'extrait									
70	tampon	45	1,6	1,53	29,4	115	90	90	18
71		45	1,6	1,56	28,8	115	90	90	35
72		45	1,5	1,55	29,0	95	70	70	35
73		45	1,5	1,45	31,0	135	70	70	35
74		45	1	0,96	46,9	115	70	70	40
75		45	1	0,76	59,2	115	90	90	40
76		35	1,15	1,01	34,8	115	90	90	52
Intensification de la chauffe de l'enceinte de séchage									
78	tampon	40	1,5	1,39	28,8	115	130	130	45
79		35	8	7,36	4,8	115	130	130	15,5
80		40	1,5	1,38	28,9	115	120	120	35
Direction tangentielle du flux d'azote et contrôleur de température en haut de la chambre									
81	tampon	40	1,5	1,13	35,5	115	90	90	45
82		40	1,5	1,43	27,9	65	100	10	45
83	tampon + 6,67% de malto	40	1,5	1,51	26,5	65	50	50	60
Mesure de la température dans la chambre suivant la position du contrôleur									
84	tampon (TC à l'extérieur)	35	1,4	1,42	24,6	115	70	70	50
85	tampon (TC à l'extérieur)	35	1,4	1,42	24,6	115	70	-	50
86	tampon (TC à l'intérieur)	35	1,14	1,15	30,6	115	40		55

N°exp	Nature extrait	Q _{CO2} [g/min]	Q _{consigne} [g/min]	Q _{mesuré} [mL/min]	Ratio CO ₂ /extrait	T _{SMX} [°C]	T _{chambre} [°C]	T _{N2} [°C]	Δt [min]
87	tampon (TC à l'extérieur)	35	1,4	1,36	25,7	115	70		
88	enzymatique (TC à l'intérieur)	40	1,5	1,51	26,5	65	100		60
Thermocouple de régulation sur la paroi externe									
89	tampon	40	1,5	1,5	26,7	65	70 (flux + faible)		54
Ajout systématique de 20% v/v d'EtOH									
90	tampon	40	1,5	1,48	26,9	65	70	-	47
91		40	1,5	1,47	27,2	65	70	70	50
92		40	1,5	1,5	26,7	65	100	-	50
93		35	1,5	1,43	24,5	115	100	-	50
Ajout d'un système d'erlenmeyesr de récupération à la sortie (1 chauffé + 1 réfrigéré)									
94	tampon	35	1,5-2,0	1,54	22,8	115	110	-	100
95		35	1,5- 1,75	1,53	22,8	115	120	-	110
96		35	1,5	2,06	17,0	115	130	-	90
97	tampon concentré	35	1,5	1,52	23,0	115	100	-	120
98		35	1,5	1,34	26,1	115	110	-	113
99		35	1,5	1,59	22,0	115	100	100	101

Annexe 7 –Calcul de la vitesse de sortie des vapeurs gazeux

La vitesse de sortie de la chambre de micronisation est calculée à partir du débit volumique total, comme l'illustre la formule qui suit :

$$\text{-----} \quad \text{-----} \quad (57)$$

Le diamètre de sortie D correspond au diamètre interne d'un tube 3/8". Le débit volumique total correspond à la somme du débit volumique du dioxyde de carbone et de celui de l'extrait liquide. Or nous ne connaissons que le débit massique du dioxyde de carbone. Il faut donc faire la conversion en utilisant la masse volumique du CO₂, pris dans les conditions de pression et de température atteints dans la tour de micronisation. Ainsi :

$$\text{-----} \quad (58)$$

Sachant que :

$$\text{-----} \quad (59)$$

Avec :

- P : la pression régnant dans la tour de micronisation, soit une pression atmosphérique [Pa]
- M_{w,CO2} : la masse molaire du CO₂ [kg/mol], égale à 44 g/mol
- R : la constante des gaz parfaits [J/mol.K], égale à 8,314472 J/mol.K
- T : la température dans la chambre de micronisation [K]

Exemple de calcul de la vitesse de sortie

Les conditions opératoires sont :

$$Q_{m,CO_2} = 35 \text{ g/min} = 2,67.10^{-8} \text{ kg/m}^3$$

$$Q_{v,\text{extrait}} = 1,6 \text{ mL/min}$$

$$P_{\text{chambre}} = 101300 \text{ Pa}$$

$$T_{\text{chambre}} = 90^\circ\text{C}$$

Les constantes que nous avons mesurées ou que nous avons trouvées dans la littérature :

$$M_{w,\text{CO}_2} = 44 \text{ g/mol}$$

Effectuons les calculs préliminaires :

La vitesse de sortie est :

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Heasman et J. Mellentin, *The Functional Foods Revolution. Healthy People, Healthy Profits?*, London: Earthscan, 2001.
- [2] G. Hailu, A. Boecker, S. Henson, et J. Cranfield, "Consumer valuation of functional foods and nutraceuticals in Canada. A conjoint study using probiotics," *Appetite*, vol. 52, no. 2, pp. 257-265, 2009.
- [3] D. Herath, J. Cranfield, et S. Henson, "Who consumes functional foods and nutraceuticals in Canada?: Results of cluster analysis of the 2006 survey of Canadians' Demand for Food Products Supporting Health and Wellness," *Appetite*, vol. 51, no. 2, pp. 256-265, 2008.
- [4] D. Herath, J. Cranfield, S. Henson, et D. Sparling, "Firm, market, and regulatory factors influencing innovation and commercialization in Canada's functional food and nutraceutical sector," *Agribusiness*, vol. 24, no. 2, pp. 207-230, 2008.
- [5] G. E. West, C. Gendron, B. Larue, et R. Lambert, "Consumers' Valuation of Functional Properties of Foods: Results from a Canada-wide Survey," *Canadian Journal of Agricultural Economics/Revue canadienne d'agroeconomie*, vol. 50, no. 4, pp. 541-558, 2002.
- [6] L. C. Martineau, A. Couture, D. Spoor, A. Benhaddou-Andaloussi, C. Harris, B. Meddah, C. Leduc, A. Burt, T. Vuong, P. Mai Le, M. Prentki, S. A. Bennett, J. T. Arnason, et P. S. Haddad, "Anti-diabetic properties of the Canadian lowbush blueberry *Vaccinium angustifolium* Ait," *Phytomedicine*, vol. 13, no. 9-10, pp. 612-623, 2006.
- [7] G. D. Stoner, L. S. Wang, N. Zikri, T. Chen, S. S. Hecht, C. Huang, C. Sardo, et J. F. Lechner, "Cancer prevention with freeze-dried berries and berry components," *Seminars in Cancer Biology*, vol. 17, no. 5, pp. 403-410, 2007.
- [8] N. P. Seeram, "Berry fruits for cancer prevention: Current status and future prospects," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 56, no. 3, pp. 630-635, 2008.

- [9] R. L. Prior et X. Wu, "Anthocyanins: Structural characteristics that result in unique metabolic patterns and biological activities*," *Free Radical Research*, vol. 40, no. 10, pp. 1014-1028, 2006.
- [10] S. Sellappan, C. C. Akoh, et G. Krewer, "Phenolic Compounds and Antioxidant Capacity of Georgia-Grown Blueberries and Blackberries," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 50, no. 8, pp. 2432-2438, 2002.
- [11] A. Szajdek et E. Borowska, "Bioactive Compounds and Health-Promoting Properties of Berry Fruits: A Review," *Plant Foods for Human Nutrition (Formerly Qualitas Plantarum)*, vol. 63, no. 4, pp. 147-156, 2008.
- [12] L. Wada et B. Ou, "Antioxidant Activity and Phenolic Content of Oregon Caneberries," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 50, no. 12, pp. 3495-3500, 2002.
- [13] H. Wang, G. Cao, et R. L. Prior, "Oxygen Radical Absorbing Capacity of Anthocyanins," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 45, no. 2, pp. 304-309, 1997.
- [14] R. E. Wrolstad, "Anthocyanin Pigments—Bioactivity and Coloring Properties," *Journal of Food Science*, vol. 69, no. 5, pp. C419-C425, 2004.
- [15] L. H. Yao, Y. M. Jiang, J. Shi, F. A. Tomàs-Barberà, N. Datta, R. Singanusong, et S. S. Chen, "Flavonoids in Food and Their Health Benefits," *Plant Foods for Human Nutrition (Formerly Qualitas Plantarum)*, vol. 59, no. 3, pp. 113-122, 2004.
- [16] A. M. Connor, J. J. Luby, J. F. Hancock, S. Berkheimer, et E. J. Hanson, "Changes in Fruit Antioxidant Activity among Blueberry Cultivars during Cold-Temperature Storage," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 50, no. 4, pp. 893-898, 2002.
- [17] G. A. Garzón et R. E. Wrolstad, "The stability of pelargonidin-based anthocyanins at varying water activity," *Food Chemistry*, vol. 75, no. 2, pp. 185-196, 2001.
- [18] M. A. McHugh et V. J. Krukonis, "Supercritical Fluid Extraction (2nd Edition)," in, vol., Ed.[^]Eds., ed.: Elsevier, 1994, pp. 27-31.
- [19] E. Reverchon et I. De Marco, "Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter," *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 38, no. 2, pp. 146-166, 2006.

- [20] J. Jung et M. Perrut, "Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey," *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 20, no. 3, pp. 179-219, 2001.
- [21] M. Perrut et J. Y. Clavier, "Supercritical fluid formulation: Process choice and scale-up," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 42, no. 25, pp. 6375-6383, 2003.
- [22] J. Fages, H. Lochard, E. Rodier, J.-J. Letourneau, et M. Sauceau, "La génération de solides divisés par fluides supercritiques," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 81, no. 2, pp. 161-175, 2003.
- [23] D. Meterc, M. Petermann, et E. Weidner, "Drying of aqueous green tea extracts using a supercritical fluid spray process," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 45, no. 2, pp. 253-259, 2008.
- [24] E. Reverchon, I. De Marco, et G. Della Porta, "Tailoring of nano- and micro-particles of some superconductor precursors by supercritical antisolvent precipitation," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 23, no. 1, pp. 81-87, 2002.
- [25] NutraCanada, "Revue de la littérature - Le bleuët." Disponible: <http://www.nutracanada.ca/en/images/documents/Scientific%20review%20blueberryjanuary%202010.pdf>.
- [26] W. Routray et V. Orsat, "Blueberries and Their Anthocyanins: Factors Affecting Biosynthesis and Properties," *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 10, no. 6, pp. 303-320, 2011.
- [27] M. Karonen, V. Ossipov, J. Sinkkonen, J. Lojonen, E. Haukioja, et K. Pihlaja, "Quantitative analysis of polymeric proanthocyanidins in birch leaves with normal-phase HPLC," *Phytochemical Analysis*, vol. 17, no. 3, pp. 149-156, 2006.
- [28] D. M. Hodges et W. Kalt, "Health functionality of small fruit," in *Berry Crop Breeding, Production and Utilization for a New Century*, Acta Horticulturae, P. M. J. Hicklenton, Éd., 2003, pp. 17-23.
- [29] C. M. Mainland et J. W. Tucker, "Blueberry health information - Some new mostly review," in *Proceedings of the Seventh International Symposium on Vaccinium Culture*, Acta Horticulturae, R. F. Hepp, Éd., 2002, pp. 39-43.

- [30] B. M. Schmidt, J. J. W. Erdman, et M. A. Lila, "Differential effects of blueberry proanthocyanidins on androgen sensitive and insensitive human prostate cancer cell lines," *Cancer Letters*, vol. 231, no. 2, pp. 240-246, 2006.
- [31] W. Yi, C. C. Akoh, J. Fischer, et G. Krewer, "Effects of phenolic compounds in blueberries and muscadine grapes on HepG2 cell viability and apoptosis," *Food Research International*, vol. 39, no. 5, pp. 628-638, 2006.
- [32] D. Boivin, M. Blanchette, S. Barrette, A. Moghrabi, et R. Béliveau, "Inhibition of Cancer Cell Proliferation and Suppression of TNF-induced Activation of NF κ B by Edible Berry Juice," *Anticancer Research*, vol. 27, no. 2, pp. 937-948, 2007.
- [33] N. P. Seeram, L. S. Adams, Y. Zhang, R. Lee, D. Sand, H. S. Scheuller, et D. Heber, "Blackberry, Black Raspberry, Blueberry, Cranberry, Red Raspberry, and Strawberry Extracts Inhibit Growth and Stimulate Apoptosis of Human Cancer Cells In Vitro," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 54, no. 25, pp. 9329-9339, 2006.
- [34] K. A. Youdim, J. McDonald, W. Kalt, et J. A. Joseph, "Potential role of dietary flavonoids in reducing microvascular endothelium vulnerability to oxidative and inflammatory insults," *Journal of Nutritional Biochemistry*, vol. 13, no. 5, pp. 282-288, 2002.
- [35] R. G. Jepson et J. C. Craig, "A systematic review of the evidence for cranberries and blueberries in UTI prevention," *Molecular Nutrition & Food Research*, vol. 51, no. 6, pp. 738-745, 2007.
- [36] I. Ofek, J. Goldhar, et N. Sharon, "Anti-Escherichia coli adhesin activity of cranberry and blueberry juices," in *Toward Anti-Adhesion Therapy for Microbial Diseases, Advances in Experimental Medicine and Biology*, I. O. I. Kahane, Éd., vol. 408, 1996, pp. 179-183.
- [37] B. M. Schmidt, A. B. Howell, B. McEniry, C. T. Knight, D. Seigler, J. W. Erdman, et M. A. Lila, "Effective separation of potent anti proliferation and antiadhesion components from wild blueberry (*Vaccinium angustifolium* ait.) fruits," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 52, no. 21, pp. 6433-6442, 2004.
- [38] G. A. Olchowy et J. V. Sengers, "Crossover from Singular to Regular Behavior of the Transport Properties of Fluids in the Critical Region," *Physical Review Letters*, vol. 61, no. 1, pp. 15, 1988.

- [39] M. Moukhopadhyay, *Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide*: CRC, 2000.
- [40] M. Perrut, "Supercritical fluids applications in the pharmaceutical industry," *Stp Pharma Sciences*, vol. 13, no. 2, pp. 83-91, 2003.
- [41] M. Perrut, "Supercritical fluid applications: Industrial developments and economic issues," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 39, no. 12, pp. 4531-4535, 2000.
- [42] M. Perrut, "Supercritical fluid applications in materials science," *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, vol. 7, no. 4-5, pp. 319-319, 2003.
- [43] S.-D. Yeo et E. Kiran, "Formation of polymer particles with supercritical fluids: A review," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 34, no. 3, pp. 287-308, 2005.
- [44] K. K. Darani et M. R. Mozafari, "Supercritical fluids technology in bioprocess industries: A review," *Journal of Biochemical Technology*, vol. 2, no. 1, pp. 144-152, 2009.
- [45] K. Kureckova, B. Maralikova, et K. Ventura, "Supercritical fluid extraction of steroids from biological samples and first experience with solid-phase microextraction-liquid chromatography," *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, vol. 770, no. 1-2, pp. 83-89, 2002.
- [46] P. Munshi et S. Bhaduri, "Supercritical CO(2): a twenty-first century solvent for the chemical industry," *Current Science*, vol. 97, no. 1, pp. 63-72, 2009.
- [47] G. Caputo, I. De Marco, et E. Reverchon, "Silica aerogel-metal composites produced by supercritical adsorption," *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 54, no. 2, pp. 243-249, 2010.
- [48] Y. Shimoyama, Y. Ogata, R. Ishibashi, et Y. Iwai, "Drying processes for preparation of titania aerogel using supercritical carbon dioxide," *Chemical Engineering Research & Design*, vol. 88, no. 10A, pp. 1427-1431, 2010.

- [49] S. Okubayashi, T. Suzuma, C. Zhao, K. Miyazaki, K. Hirogaki, I. Tabata, et T. Hori, "Supercritical Dyeing of Polyester Fibers in a Mini-Plant Possessing Internal Circulator," *Sen-I Gakkaishi*, vol. 67, no. 2, pp. 27-33, 2011.
- [50] Y. Chen, P. H. Brown, K. Hu, R. M. Black, R. L. Prior, B. Ou, et Y.-F. Chu, "Supercritical CO(2) Decaffeination of Unroasted Coffee Beans Produces Melanoidins with Distinct NF-kappa B Inhibitory Activity," *Journal of Food Science*, vol. 76, no. 7, pp. H182-H186, 2011.
- [51] Q.-L. Sun, S. Hua, J.-H. Ye, J.-L. Lu, X.-Q. Zheng, et Y.-R. Liang, "Decaffeination of green tea by supercritical carbon dioxide," *Journal of Medicinal Plants Research*, vol. 4, no. 12, pp. 1161-1168, 2010.
- [52] G. Brunner, "Supercritical fluids: technology and application to food processing," *Journal of Food Engineering*, vol. 67, no. 1-2, pp. 21-33, 2005.
- [53] Q. H. Hu, J. Xu, S. B. Chen, et F. M. Yang, "Antioxidant activity of extracts of black sesame seed (*Sesamum indicum* L.) by supercritical carbon dioxide extraction," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 52, no. 4, pp. 943-947, 2004.
- [54] Y. M. Choi, Y. C. Ryu, S. H. Lee, G. W. Go, H. G. Shin, K. H. Kim, M. S. Rhee, et B. C. Kim, "Effects of supercritical carbon dioxide treatment for sterilization purpose on meat quality of porcine longissimus dorsi muscle," *Lwt-Food Science and Technology*, vol. 41, no. 2, pp. 317-322, 2008.
- [55] H.-G. Yuk, D. J. Geveke, et H. Q. Zhang, "Efficacy of supercritical carbon dioxide for nonthermal inactivation of *Escherichia coli* K12 in apple cider," *International Journal of Food Microbiology*, vol. 138, no. 1-2, pp. 91-99, 2010.
- [56] S. Wang, Y. Guo, L. Wang, Y. Wang, D. Xu, et H. Ma, "Supercritical water oxidation of coal: Investigation of operating parameters' effects, reaction kinetics and mechanism," *Fuel Processing Technology*, vol. 92, no. 3, pp. 291-297, 2011.
- [57] S. Aki et M. A. Abraham, "Mass transfer and chemical reaction during catalytic supercritical water oxidation of pyridine," in *Supercritical Fluids: Extraction and Pollution Prevention*, *Acs Symposium Series*, M. A. S. A. K. Abraham, Éd., vol. 670, 1997, pp. 232-241.

- [58] Y. Nagai, S. Morooka, N. Matubayasi, et M. Nakahara, "Mechanisms and kinetics of acetaldehyde reaction in supercritical water: Noncatalytic disproportionation, condensation, and decarbonylation," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108, no. 52, pp. 11635-11643, 2004.
- [59] Y. Y. Park, M. Harada, H. Tomiyasu, et Y. Ikeda, "Photochemical reaction of bis(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedionato) (tetrahydrofuran)dioxouranium(VI) in supercritical carbon dioxide," *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 40, no. 6, pp. 405-409, 2003.
- [60] N. Ajzenberg, F. Trabelsi, et F. Recasens, "What's new in industrial polymerization with supercritical solvents? A short review," *Chemical Engineering & Technology*, vol. 23, no. 10, pp. 829-839, 2000.
- [61] M. Habulin, M. Primožic, et Z. Knez, "Supercritical fluids as solvents for enzymatic reactions," *Acta Chimica Slovenica*, vol. 54, no. 4, pp. 667-677, 2007.
- [62] T. Matsuda, K. Watanabe, T. Harada, et K. Nakamura, "Enzymatic reactions in supercritical CO₂: carboxylation, asymmetric reduction and esterification," *Catalysis Today*, vol. 96, no. 3, pp. 103-111, 2004.
- [63] M. Lora et I. Kikic, "Polymer processing with supercritical fluids: An overview," *Separation and Purification Methods*, vol. 28, no. 2, pp. 179-220, 1999.
- [64] E. Reverchon, R. Adami, S. Cardea, et G. Della Porta, "Supercritical fluids processing of polymers for pharmaceutical and medical applications," *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 47, no. 3, pp. 484-492, 2009.
- [65] E. Reverchon, M. C. Volpe, et G. Caputo, "Supercritical fluid processing of polymers: composite particles and porous materials elaboration," *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, vol. 7, no. 4-5, pp. 391-397, 2003.
- [66] D. L. Tomasko, H. Li, D. Liu, X. Han, M. J. Wingert, L. J. Lee, et K. W. Koelling, "A Review of CO₂ Applications in the Processing of Polymers," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 42, no. 25, pp. 6431-6456, 2003.
- [67] E. Reverchon, "Supercritical antisolvent precipitation of micro- and nano-particles," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 15, no. 1, pp. 1-21, 1999.

- [68] M. Strumendo, A. Bertucco, et N. Elvassore, "Modeling of particle formation processes using gas saturated solution atomization," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 41, no. 1, pp. 115-125, 2007.
- [69] J. Li, M. Rodrigues, A. Paiva, H. A. Matos, et E. G. de Azevedo, "Modeling of the PGSS process by crystallization and atomization," *Aiche Journal*, vol. 51, no. 8, pp. 2343-2357, 2005.
- [70] S. M. Lee, J. H. Han, K. Y. Kim, Y. J. Ahn, et J. W. Lee, "High-pressure rheology of polymer melts containing supercritical carbon dioxide," *Korea-Australia Rheology Journal*, vol. 18, no. 2, pp. 83-90, 2006.
- [71] H. E. Park et J. M. Dealy, "Effects of supercritical fluids, pressure, temperature, and molecular structure on the rheological properties of molten polymers," in *Xvth International Congress on Rheology - the Society of Rheology 80th Annual Meeting, Pts 1 and 2, Aip Conference Proceedings*, A. L. L. G. C. R. H. G. A. J. Co, Éd., vol. 1027, 2008, pp. 366-368.
- [72] A. I. Cooper, "Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 10, no. 2, pp. 207-234, 2000.
- [73] R. E. Sievers, E. T. S. Huang, J. A. Villa, G. Engling, et P. R. Brauer, "Micronization of water-soluble or alcohol-soluble pharmaceuticals and model compounds with a low-temperature Bubble Dryer®," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 26, no. 1, pp. 9-16, 2003.
- [74] Á. Martín, H. M. Pham, A. Kilzer, S. Kareth, et E. Weidner, "Phase equilibria of carbon dioxide + poly ethylene glycol + water mixtures at high pressure: Measurements and modelling," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 286, no. 2, pp. 162-169, 2009.
- [75] Á. Martín, H. M. Pham, A. Kilzer, S. Kareth, et E. Weidner, "Micronization of polyethylene glycol by PGSS (Particles from Gas Saturated Solutions)-drying of aqueous solutions," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 49, no. 12, pp. 1259-1266, 2010.
- [76] Á. Martín et E. Weidner, "PGSS-drying: Mechanisms and modeling," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 55, no. 1, pp. 271-281, 2010.

- [77] K. Masters, *Spray drying in practice*: SprayDryConsult, 2002.
- [78] S. D. Sovani, P. E. Sojka, et A. H. Lefebvre, "Effervescent atomization," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 27, no. 4, pp. 483-521, 2001.
- [79] B. Adhikari, T. Howes, D. Lecomte, et B. R. Bhandari, "A glass transition temperature approach for the prediction of the surface stickiness of a drying droplet during spray drying," *Powder Technology*, vol. 149, no. 2-3, pp. 168-179, 2005.
- [80] L. Fradette, "Etude de dispersion dans un mélangeur statique Sulzer SMX," Ph.D., Ecole Polytechnique de Montréal, Montréal, 1999.
- [81] H. Z. Li, C. Fasol, et L. Choplin, "Pressure Drop of Newtonian and Non-Newtonian Fluids Across a Sulzer SMX Static Mixer," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 75, no. 8, pp. 792-796, 1997.
- [82] K. Hirech, A. Arhaliass, et J. Legrand, "Experimental Investigation of Flow Regimes in an SMX Sulzer Static Mixer," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 42, no. 7, pp. 1478-1484, 2003.
- [83] D. W. Green et R. H. Perry, "Perry's Chemical Engineers' Handbook (8th Edition)," in, vol., Ed.[^]Eds., ed.: McGraw-Hill, 2008, pp.
- [84] F. I. Theron, N. Le Sauze, et A. Ricard, "Turbulent LiquidLiquid Dispersion in Sulzer SMX Mixer," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, no. 2, pp. 623-632, 2009.
- [85] W.-D. Wang, S.-Y. Xu, et M.-K. Jin, "Effects of different maceration enzymes on yield, clarity and anthocyanin and other polyphenol contents in blackberry juice," *International Journal of Food Science & Technology*, vol. 44, no. 12, pp. 2342-2349, 2009.
- [86] A.-K. Landbo et A. S. Meyer, "Enzyme-Assisted Extraction of Antioxidative Phenols from Black Currant Juice Press Residues (*Ribes nigrum*)," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 49, no. 7, pp. 3169-3177, 2001.
- [87] T. Floris, G. Filippino, S. Scrugli, M. B. Pinna, F. Argiolas, A. Argiolas, M. Murru, et E. Reverchon, "Antioxidant compounds recovery from grape residues by a supercritical

- antisolvent assisted process," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 54, no. 2, pp. 165-170, 2010.
- [88] O. Folin et W. Denis, "A Colorimetric Method for the Determination of Phenols (and Phenol Derivatives) in Urine," *Journal of Biological Chemistry*, vol. 22, no. 2, pp. 305-308, 1915.
- [89] O. Folin et V. Ciocalteu, "Tyrosine and Tryptophane Determinations in Proteins," *Journal of Biological Chemistry*, vol. 73, no. 2, pp. 627-650, 1927.
- [90] AOAC-International, "Total Monomeric Anthocyanin Pigment Content of Fruit Juices, Beverages, Natural Colorants, and Wines - pH Differentiel Method," 2006.
- [91] A. Scalbert, B. Monties, et G. Janin, "Tannins in wood: comparison of different estimation methods," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 37, no. 5, pp. 1324-1329, 1989.
- [92] R. L. Prior, E. Fan, H. Ji, A. Howell, C. Nio, M. J. Payne, et J. Reed, "Multi-laboratory validation of a standard method for quantifying proanthocyanidins in cranberry powders," *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 90, no. 9, pp. 1473-1478, 2010.
- [93] L. Gu, M. A. Kelm, J. F. Hammerstone, G. Beecher, J. Holden, D. Haytowitz, et R. L. Prior, "Screening of Foods Containing Proanthocyanidins and Their Structural Characterization Using LC-MS/MS and Thiolytic Degradation," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 51, no. 25, pp. 7513-7521, 2003.
- [94] R. L. Prior, G. Cao, A. Martin, E. Sofic, J. McEwen, C. O'Brien, N. Lischner, M. Ehlenfeldt, W. Kalt, G. Krewer, et C. M. Mainland, "Antioxidant Capacity As Influenced by Total Phenolic and Anthocyanin Content, Maturity, and Variety of Vaccinium Species," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 46, no. 7, pp. 2686-2693, 1998.
- [95] R. Privat, "Développement du modèle PPR78 pour décrire, comprendre et prédire les diagrammes de phases hautes et basses pressions des systèmes binaires et des fluides pétroliers," Nancy-Université, Nancy (France), 2008.
- [96] Schlick, "Schlick - Series 121-123 - Kreisl Spray Nozzle." Disponible: http://www.duesen-schlick.de/pcm4_sid2921_downloads/121-123_Hollow_Cone-Nozzles.pdf.

- [97] B. Adhikari, T. Howes, B. R. Bhandari, et V. Troung, "Surface Stickiness of Drops of Carbohydrate and Organic Acid Solutions During Convective Drying: Experiments and Modeling," *Drying Technology*, vol. 21, no. 5, pp. 839-873, 2003.
- [98] B. R. Bhandari, N. Datta, et T. Howes, "Problems associated with spray drying of sugar-rich foods," *Drying Technology*, vol. 15, no. 2, pp. 671-684, 1997.
- [99] B. R. Bhandari, A. Senoussi, E. D. Dumoulin, et A. Lebert, "Spray drying of concentrated fruit juices," *Drying Technology*, vol. 11, no. 5, pp. 1081-1092, 1993.
- [100] L. Busin, P. Buisson, et J. J. Bimbenet, "Notion de transition vitreuse appliquée au séchage par pulvérisation de solutions glucidiques," *Sciences des Aliments*, vol. 16, pp. 443-459, 1996.
- [101] B. R. Bhandari, N. Datta, R. Crooks, T. Howes, et S. Rigby, "A semi-empirical approach to optimize the quality of drying aids required to spray dry sugar-rich foods," *Drying Technology*, vol. 15, no. 10, pp. 2509-2525, 1997.
- [102] W. Kalt et J. E. McDonald, "Chemical Composition of Lowbush Blueberry Cultivars," *Journal of the American Society for Horticultural Science*, vol. 121, no. 1, pp. 142-146, 1996.
- [103] L. Gu, M. A. Kelm, J. F. Hammerstone, G. Beecher, J. Holden, D. Haytowitz, S. Gebhardt, et R. L. Prior, "Concentrations of Proanthocyanidins in Common Foods and Estimations of Normal Consumption," *The Journal of Nutrition*, vol. 134, pp. 613-617, 2004.
- [104] L. Gu, M. Kelm, J. F. Hammerstone, G. Beecher, D. Cunningham, S. Vannozzi, et R. L. Prior, "Fractionation of Polymeric Procyranidins from Lowbush Blueberry and Quantification of Procyranidins in Selected Foods with an Optimized Normal-Phase HPLC–MS Fluorescent Detection Method," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 50, no. 17, pp. 4852-4860, 2002.
- [105] R. L. Prior, S. A. Lazarus, G. Cao, H. Muccitelli, et J. F. Hammerstone, "Identification of Procyranidins and Anthocyanins in Blueberries and Cranberries (*Vaccinium* Spp.) Using High-Performance Liquid Chromatography/Mass Spectrometry," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 49, no. 3, pp. 1270-1276, 2001.

- [106] L. Gao et G. Mazza, "Quantitation and Distribution of Simple and Acylated Anthocyanins and Other Phenolics in Blueberries," *Journal of Food Science*, vol. 59, no. 5, pp. 1057-1059, 1994.
- [107] T. G. Taruscio, D. L. Barney, et J. Exon, "Content and Profile of Flavanoid and Phenolic Acid Compounds in Conjunction with the Antioxidant Capacity for a Variety of Northwest Vaccinium Berries," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 52, no. 10, pp. 3169-3176, 2004.
- [108] R. A. Moyer, K. E. Hummer, C. E. Finn, B. Frei, et R. E. Wrolstad, "Anthocyanins, Phenolics, and Antioxidant Capacity in Diverse Small Fruits *Vaccinium*, *Rubus*, and *Ribes*," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 50, no. 3, pp. 519-525, 2001.
- [109] E. É. Nicoué, S. Savard, et K. Belkacemi, "Anthocyanins in Wild Blueberries of Quebec: Extraction and Identification," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 55, no. 14, pp. 5626-5635, 2007.
- [110] W. Kalt, J. E. McDonald, et H. Donner, "Anthocyanins, Phenolics, and Antioxidant Capacity of Processed Lowbush Blueberry Products," *Journal of Food Science*, vol. 65, no. 3, pp. 390-393, 2000.